

THÈSE

de Doctorat d'Etat ès Sciences Physiques

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

par

ALAIN ELUARD

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences

SUJET DE LA THÈSE

**Contribution à l'étude des propriétés chimiques et
électrochimiques en solution dans les hydroxydes
alcalins fondus**

soutenue le 22 Avril 1970 devant la Commission d'Examen

MM. P. SOUCHAY Président

G. CHARLOT }
B. TRÉMILLON } Examineurs

J. HURÉ Invité

THÈSE

de Doctorat d'Etat ès Sciences Physiques

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

par

ALAIN ELUARD

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences

SUJET DE LA THÈSE

**Contribution à l'étude des propriétés chimiques et
électrochimiques en solution dans les hydroxydes
alcalins fondus**

soutenue le 22 Avril 1970 devant la Commission d'Examen

MM. P. SOUCHAY	Président
G. CHARLOT	Examineurs
B. TRÉMILLON	
J. HURÉ	Invité



Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Recherches de Chimie Analytique de la Faculté des Sciences de l'Université de Paris, associé au C.N.R.S. et dirigé par Monsieur le Professeur CHARLOT. Je tiens à le remercier de l'intérêt bienveillant qu'il m'a toujours témoigné.

Qu'il me soit permis d'exprimer à Monsieur le Professeur TREMILLON ma plus vive reconnaissance pour le soutien constant et les multiples encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer au cours de la préparation de cette thèse. Sa compétence et ses précieux enseignements ont contribué à me faire partager son goût profond pour la recherche en complétant ma formation scientifique.

Monsieur le Professeur SOUCHAY et Monsieur HURE, Chef des Services d'Etudes Chimiques et d'Analyse du Commissariat à l'Energie Atomique, m'ont fait l'honneur de s'intéresser à ce travail : je les en remercie respectueusement.

Je tiens enfin à remercier le Commissariat à l'Energie Atomique qui a subventionné une grande partie de ces recherches.

CONTRIBUTION A L'ETUDE
DES PROPRIETES CHIMIQUES ET ELECTROCHIMIQUES
EN SOLUTION DANS LES HYDROXYDES ALCALINS FONDUS

RESUME.

Le comportement d'un élément en solution dans les hydroxydes alcalins fondus peut être représenté, de même qu'en solution aqueuse, à l'aide d'un diagramme potentiel-acidité mettant en évidence les différentes formes des états d'oxydation de l'élément avec l'acidité de la solution.

Les hydroxydes alcalins étant complètement ionisés à l'état fondu, leurs propriétés de solvant sont liées principalement à celles des ions hydroxyde HO^- .

Nous rappelons, dans un premier chapitre, la définition des réactions acides-bases que nous avons retenue (échange de la particule H^+ solvatée par les ions HO^- - c'est-à-dire H_2O), ainsi que les caractéristiques importantes, du point de vue électrochimique, du solvant que nous avons utilisé : l'eutectique NaOH 51 % + KOH 49 % ($T_f = 170^\circ\text{C}$).

Le diagramme potentiel-acidité d'un élément peut être établi en utilisant deux sortes de moyens: d'une part l'exploitation des données thermodynamiques classiques, et d'autre part les résultats des mesures électrochimiques.

Le second chapitre à trait à la détermination des propriétés oxydo-réductrices et acides-bases d'un certain nombre d'éléments à partir des valeurs d'enthalpie libre standard de formation de leurs oxydes et de leurs hydroxydes, en adoptant le modèle de TEMKIN. Les valeurs ainsi obtenues sont comparées à celles déterminées expérimentalement, soit par nous-mêmes, soit par GORET. Cette comparaison met en évidence une bonne concordance des valeurs pour les cations alcalins et alcalino-terreux, mais également l'importance de la solvation sur les cations des éléments donnant de fortes liaisons avec les ions HO^- .

du solvant. La méthode de détermination consistant à utiliser les données thermodynamiques, si elle présente l'avantage de ne nécessiter aucune expérimentation, présente aussi l'inconvénient de faire intervenir les activités thermodynamiques, et pose le problème de la correspondance avec les concentrations. D'autre part, l'insuffisance de données sur les espèces réellement présentes en solution peut conduire à des conclusions erronées. Elle conserve par contre toute sa valeur pour le calcul des propriétés des corps existant sous forme solide, sur lesquels la solvatation n'influe pas. Il nous a donc été possible de l'utiliser pour la détermination de produits de solubilité d'oxydes peu solubles.

Les chapitres suivants présentent les résultats d'une étude électrochimique des propriétés des éléments mercure, cuivre, manganèse et plomb. La détermination expérimentale du produit de solubilité de l'oxyde de plomb et de la constante d'acidité de l'oxyde mercurique ont permis de retrouver les valeurs prévues par le calcul. Cette étude a permis de mettre en évidence les propriétés du mercure : en milieu très acide, le mercure est oxydé en oxyde mercurique; des milieux moins acides aux milieux basiques, il s'oxyde en mercurate HgO_2^{2-} .

Le cuivre existe en solution aux deux états d'oxydation Cu^+ et Cu^{2+} en milieu acide. En milieu peu acide et neutre, les oxydes cuivreux et cuivrique précipitent. Un état d'oxydation supérieur intervient (vraisemblablement Cu_2O_3) en milieu oxydant.

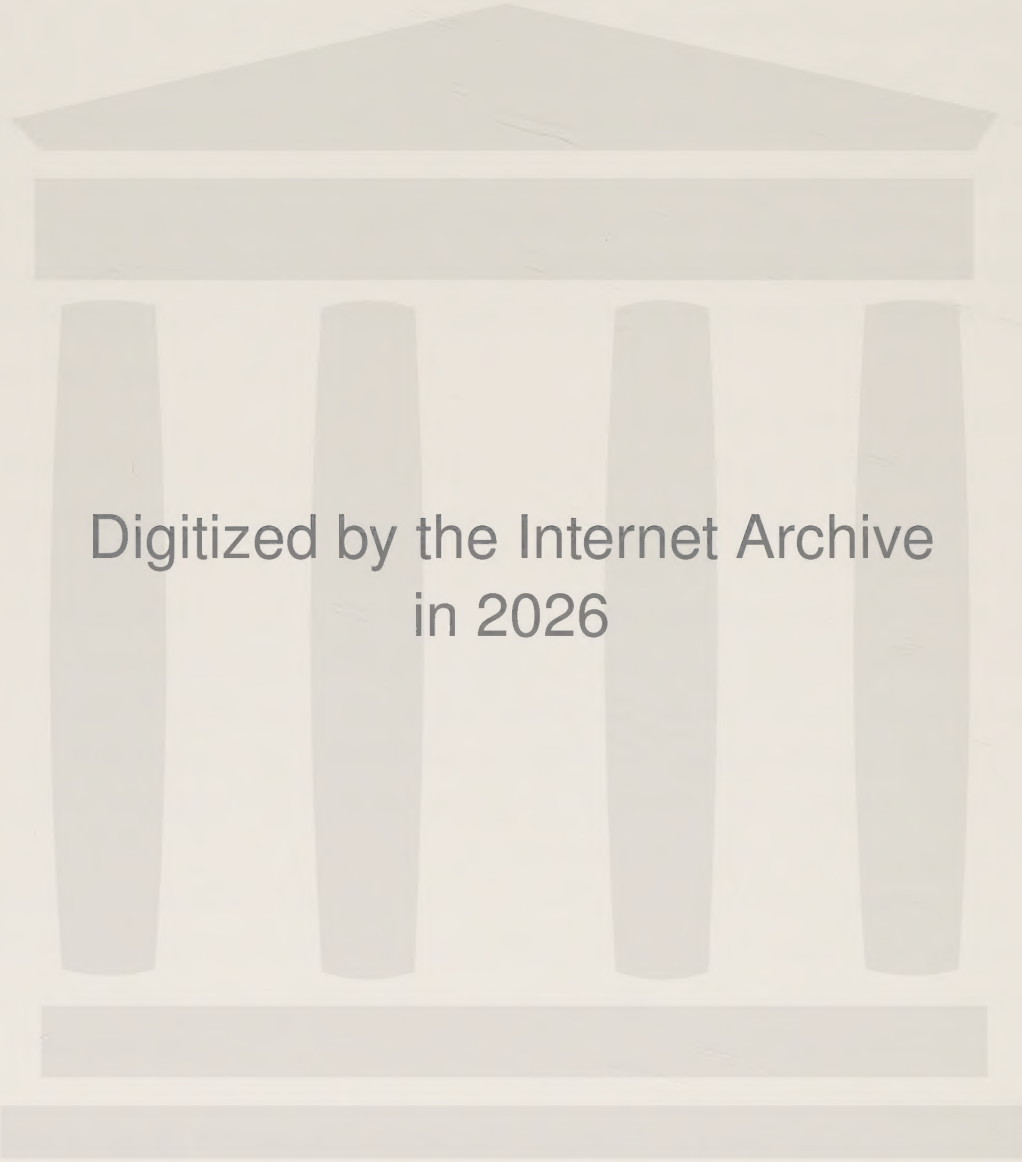
En milieu basique, l'oxyde cuivreux se dissout sous forme de cuprite CuO_2^{3-} , alors que l'oxyde cuivrique est trop oxydant et conduit à l'oxydation des ions O^{2-} .

Le manganèse présente un comportement très particulier puisqu'il existe à l'état d'oxydation V sous la forme MnO_4^{3-} dans tout le domaine d'acidité. En milieu acide coexistent également Mn^{2+} et Mn_2O_3 alors qu'en milieu basique on observe la précipitation de MnO et la dismutation de Mn_2O_3 . En présence d'oxyde à grande concentration, MnO se redissout légèrement sous la forme MnO_2^{2-} .

Le comportement de ces trois éléments est schématisé sous la forme de diagrammes potentiel-acidité.

Nous avons pu, d'autre part, mettre en évidence la présence de Pb^{2+} en solution acide et la précipitation de PbO par diminution de la concentration d'eau. L'oxydation de Pb^{2+} conduit à la formation d'un composé insoluble du plomb IV .

Des conséquences pratiques ont été dégagées, en utilisant également les résultats de GORET , pour la corrosion des métaux et l'interprétation des fusions alcalines.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549902_0022

TABLE DES MATIERES

	<u>Pages</u>
<u>INTRODUCTION.</u>	1
- Plan du travail.	2
 <u>CHAPITRE I.</u>	
PROPRIETES PHYSIQUES ET CHIMIQUES DU MELANGE NaOH + KOH CONSIDERE COMME SOLVANT.	5
1. Solvant utilisé.	5
2. Densités.	6
3. Propriétés acides-bases.	6
4. Réactions d'oxydo-réduction :	10
a) limitation en réduction.	11
b) limitation en oxydation.	13
5. Tracé du domaine potentiel-acidité accessible dans les hydroxydes alcalins fondus.	16
 <u>CHAPITRE II.</u>	
PREVISION DE REACTIONS PAR L'UTILISATION DES DONNEES THERMODYNAMIQUES.	19
I. Détermination du domaine potentiel-acidité du solvant.	19
1. Echelle de potentiel.	19
2. Echelle d'acidité.	21
3. Cas du mélange de deux hydroxydes.	22
II. Etablissement du diagramme potentiel-acidité d'une es- pèce en solution dans un mélange d'hydroxydes fondus	24
1. Propriétés oxydo-réductrices.	25
- modèle de TEMKIN.	27
2. Propriétés acides-bases.	29
III. Résultats.	29
1. Source des données thermodynamiques.	29
2. Détermination des limites du diagramme E - P _{H₂O} dans l'eutectique NaOH + KOH.	30
a) domaine d'acidité	30
- comparaison avec la valeur expérimentale	32
b) échelle d'oxydo-réduction.	33
- potentiel normal du couple O ²⁻ /O ₂ .	34
- limite inférieure de l'échelle de potentiel.	35

	<u>Pages</u>
3. Comportement des espèces dissoutes en solution.	36
A. Echelle de potentiel.	36
a) couples du type M/MO_x et MO_x/MO_y .	36
b) couples du type M/M^{n+}	37
B. Echelle d'acidité.	42
C. Exemple d'application.	42
IV. Comparaison avec les résultats expérimentaux.	47
- Cas particulier.	50
V. Conclusion.	55
<u>CHAPITRE III.</u> DIAGRAMME POTENTIEL-ACIDITE DU MERCURE.	57
I. Etude en milieu acide.	57
1. Courbes voltampérométriques.	57
2. Solubilité du mercure(II).	60
3. Potentiel normal du système Hg/Hg^{II}	63
II. Comportement électrochimique en milieu basique.	65
1. Oxydation chimique du mercure par l'ion peroxyde.	66
2. Courbes voltampérométriques.	66
3. Variation du potentiel d'équilibre du système Hg/Hg^{II} en fonction du pH_2O	68
III. Résultats déduits des données thermodynamiques.	71
IV. Conclusion.	72
<u>CHAPITRE IV.</u> DIAGRAMME POTENTIEL-ACIDITE DU CUIVRE.	75
I. Comportement du cuivre en milieu acide.	75
II. Comportement du cuivre en milieu peu acide.	78
III. Comportement du cuivre en milieu basique.	82
IV. Conclusions.	88
1. Propriétés acides-bases.	88
2. Propriétés oxydo-réductrices.	90
3. Conséquences.	91

<u>CHAPITRE V.</u>	SYSTEMES OXYDO-REDUCTEURS DU MANGANESE.	93
I.	Etats d'oxydation du manganèse en milieu acide.	94
1.	Etat d'oxydation Mn(II).	94
2.	Etat d'oxydation Mn(V).	97
3.	Dismutation de Mn(IV).	99
II.	Milieu peu acide ou neutre (deshydraté).	100
1.	Précipitation de l'oxyde MnO.	100
2.	Dismutation de Mn(IV).	105
III.	Milieu basique.	105
IV.	Conclusion. Etablissement d'un diagramme approximatif E - pH ₂ O.	108
<u>CHAPITRE VI.</u>	QUELQUES PROPRIETES DU PLOMB.	113
I.	Etat d'oxydation II.	113
	- potentiel normal du couple Pb/Pb ²⁺	115
	- constante d'acidité des ions Pb ²⁺	116
II.	Etats d'oxydation supérieurs.	120
TABLEAU RECAPITULATIF DES DIVERSES CONSTANTES DETERMINEES DANS L'EUTECTIQUE NaOH + KOH (à 500 K)		125
CONCLUSIONS		127
ANNEXE EXPERIMENTALE		131
BIBLIOGRAPHIE		143

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES
CHIMIQUES ET ELECTROCHIMIQUES EN SOLUTION
DANS LES HYDROXYDES ALCALINS FONDUS

L'intérêt que les chimistes portent actuellement aux milieux liquides ionisés se développe selon deux grandes directions. Alors que les physico-chimistes se penchent sur les problèmes liés à la connaissance de la structure intime du solvant et aux considérations thermodynamiques qui en découlent, les chimistes analystes se préoccupent des réactions chimiques et électrochimiques pouvant se produire en solution dans ces milieux. Cet aspect des études actuelles rappelle, aussi bien par les méthodes employées que par les raisonnements mis en jeu, la chimie en solution aqueuse⁽¹⁾. Un des obstacles au développement de ces raisonnements fut pendant longtemps l'absence d'une théorie de l'acidité dans de tels solvants, l'ion H^+ perdant en général dans ce genre de solvant beaucoup de son intérêt. Mais depuis les travaux de LUX et FLOOD⁽²⁾, faisant reposer la conception de l'acidité dans les sels fondus sur l'échange de l'ion oxyde O^{2-} , et ceux de GERMANN, CADY et ELSEY⁽³⁾ faisant intervenir, d'une manière plus générale, la dissociation d'un des ions du solvant, avons-nous assisté à un véritable essor de la chimie en solution dans les solvants ionisés fondus.

Le comportement des espèces en solution dans de tels solvants peut, d'une manière analogue à celle utilisée en solution aqueuse, être commodément représenté à l'aide de diagrammes thermodynamiques potentiel-acidité, caractérisant la variation des potentiels d'équilibre de couples oxydo-réducteurs en fonction de l'acidité du solvant. La prévision des réactions chimiques et électrochimiques pouvant théoriquement se produire entre deux espèces s'effectue ainsi facilement par superposition des deux diagrammes correspondants. On conçoit ainsi l'importance primordiale que l'on attache à la connaissance de tels diagrammes. Leur établissement n'est pas toujours chose simple. Le nombre très limité de

ceux existants en est d'ailleurs la preuve. Parmi les principaux travaux nous citerons ceux de LITTLEWOOD et EDELEANU, DELARUE, MOLINA et LEROY⁽⁴⁾ dans le cas des chlorures fondus, ceux de INGRAM et JANZ⁽⁵⁾ dans les carbonates fondus, de GORET et TREMILLON⁽⁶⁻⁸⁾ dans les hydroxydes fondus. Deux sortes de moyens peuvent être utilisés pour ces études : d'une part, l'exploitation des données thermodynamiques de la littérature, et plus spécialement des enthalpies libres standards — à la température considérée — de formation des différents composés mis en jeu, et d'autre part la détermination expérimentale directe, généralement au moyen des méthodes électrochimiques.

Dans l'étude que nous présentons ici, nous avons utilisé successivement les deux méthodes, et essayé de relier les différents résultats obtenus, ainsi que de mettre en évidence les cas où ces deux méthodes sont complémentaires. Le solvant que nous avons utilisé, un mélange eutectique d'hydroxyde de sodium et de potassium, a été choisi non seulement pour son grand intérêt pratique (fusions alcalines) mais également pour son intérêt théorique, car le solvant est à la fois donneur d'ions oxyde et de protons. Les réactions d'échange d'ions H^+ et d'ions O^{2-} pourront y être envisagées et étudiées.

PLAN DU TRAVAIL.

Un premier chapitre d'introduction précise les différentes caractéristiques du mélange étudié, tant les propriétés physiques, que les principales propriétés chimiques, étudiées précédemment par GORET⁽⁸⁾ dans notre laboratoire.

Le deuxième chapitre est consacré à l'établissement des propriétés dans ce milieu d'un certain nombre d'éléments, à partir des données thermodynamiques tirées des résultats publiés dans la littérature. La comparaison avec les valeurs expérimentales permet d'apprécier la validité de la méthode.

Les quatre chapitres suivants ont trait à la détermination, en utilisant à la fois les résultats expérimentaux et les données thermodynamiques des diagrammes potentiel-acidité des éléments mercure, cuivre, manganèse et de certaines propriétés du plomb.

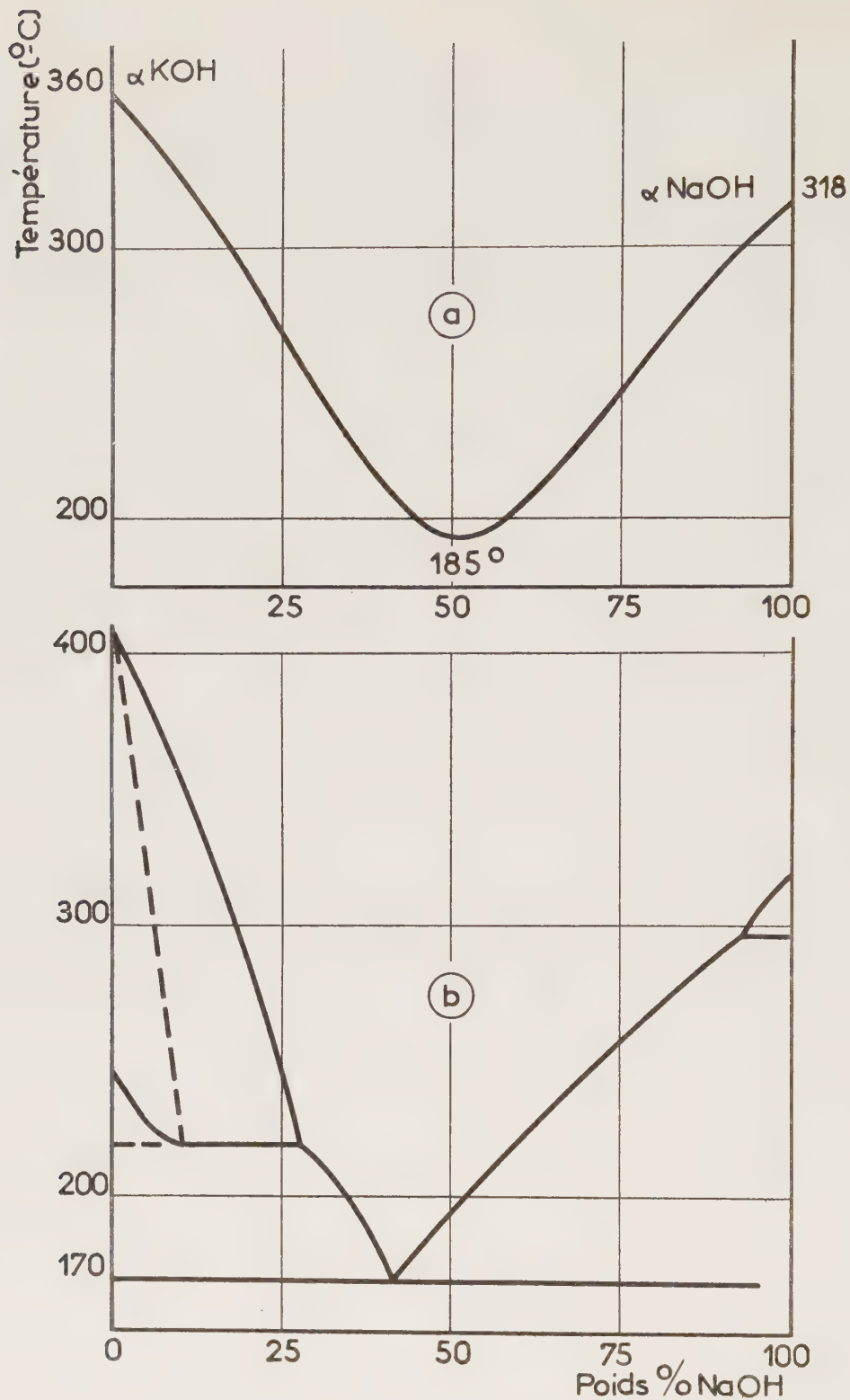


Fig. 1. Diagramme d'équilibre solide-liquide du système KOH-NaOH :

a) selon HEVESY (b) selon OTTO et SEWARD.

CHAPITRE PREMIER

PROPRIETES PHYSIQUES ET CHIMIQUES DU MELANGE SOUDE + POTASSE CONSIDERE COMME SOLVANT

SOLVANT UTILISE.

Il a été fait mention dans la littérature de deux eutectiques différents de soude et de potasse. Le premier, décrit par HEVESY⁽⁹⁾ dès 1910 correspondrait à la composition :



son point de fusion étant de 185°C . Plus récemment, OTTO et SEWARD⁽¹⁰⁾ reprenant l'étude de ces mélanges, ont mis en évidence un eutectique de composition différente (51 moles % de soude) et possédant un point de fusion inférieur (170°C) . Cette composition paraît beaucoup plus vraisemblable, puisque la mesure de HEVESY a été effectuée avec une potasse possédant un point de fusion de 360°C , soit près de 50°C au-dessous des déterminations plus modernes. Une mauvaise déshydratation du solvant peut être à l'origine de cette différence. Ces deux diagrammes sont représentés sur la figure 1. Nous avons utilisé pour notre part l'eutectique décrit par OTTO et SEWARD, à la température de 227°C , soit 500 K .

Ce solvant contient toujours comme impureté des traces de carbonate, mais, comme l'a montré GORET⁽⁸⁾ l'ion CO_3^{2-} est un donneur d'ion O^{2-} plus faible que HO^- et sa présence ne gêne pas.

DENSITES.

Si les valeurs de densité de la soude pure et de la potasse pure fondues sont connues, celle du mélange que nous avons adopté n'a jamais été mesurée. Nous avons déterminé expérimentalement la densité par mesure de la poussée d'Archimède exercée sur un bloc de laiton immergé dans le solvant, suffisamment rapidement pour que ce bloc ne subisse pas d'attaque notable. Nous avons ainsi déterminé (à 500 K) :

$$d = 1,89 \text{ g.cm}^{-3}$$

Cette valeur est celle correspondant à l'eutectique anhydre. Une grande partie de notre travail ayant été effectuée dans le solvant hydraté (concentration d'eau environ 8 mol.l^{-1}), nous avons déterminé également la densité de ce mélange :

$$d = 1,83 \text{ g.cm}^{-3}$$

Il est à noter que la densité mesurée pour l'eutectique anhydre correspond à celle mesurée par GORET pour l'eutectique également anhydre de HEVESY. D'une manière générale, les propriétés des deux eutectiques se sont révélées d'ailleurs très voisines, et nous avons pu utiliser les valeurs mesurées dans l'un et l'autre indifféremment. Les variations sont en effet inférieures à la précision obtenue, compte tenu des difficultés expérimentales.

PROPRIETES ACIDES-BASES.

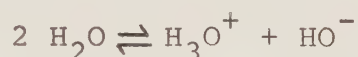
Le solvant est complètement ionisé; il est constitué d'ions Na^+ , K^+ et HO^- . Les propriétés de solvant des hydroxydes alcalins fondus sont liées principalement à celle des ions hydroxyde. Ceux-ci subissent une dissociation partielle selon l'équilibre :



La constante de cet équilibre a été déterminée⁽⁸⁾ et, en tenant compte du fait que l'activité des ions HO^- est pratiquement constante, peut s'écrire :

$$K_i = [\text{H}_2\text{O}][\text{O}^{2-}] = 10^{-11,5 \pm 0,7} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2} \text{ à } 227^\circ \text{C}$$

Cet équilibre est analogue à celui de dissociation de l'eau. L'eau subit en effet une dissociation ionique que l'on peut écrire :



Les acides en solution aqueuse sont des composés réagissant sur l'eau pour former H_3O^+ , les bases réagissant pour former HO^- . Les réactions acides-bases, ainsi définies par BRØNSTED sont des réactions d'échange de proton entre les couples acide-base :



La même définition peut être conservée dans le cas des hydroxydes. De même qu'en solution aqueuse l'espèce H_3O^+ peut être considérée comme le proton solvaté par les molécules d'eau, nous considérons dans l'eutectique soude + potasse fondu la molécule d'eau comme le complexe du proton H^+ avec les ions HO^- du solvant. Ainsi l'eau est l'espèce acide fort du milieu. Un acide dans ce milieu est alors un composé susceptible de réagir sur le solvant pour libérer de l'eau selon la réaction :



Inversement une base accepte le proton de l'anion HO^- pour libérer l'ion oxyde O^{2-} , qui est donc la base forte du milieu :



Cette conception de l'acidité selon BRØNSTED concorde tout à fait avec celle que l'on peut définir selon le concept de LUX et FLOOD, pour lesquels un acide est un corps susceptible d'accepter la particule O^{2-} , et la base un corps donneur d'ions O^{2-} . Les hydroxydes fondus constituent d'ailleurs le seul cas où ces deux définitions se confondent.

Nous pouvons ainsi définir d'une manière analogue à l'échelle de pH dans l'eau, une échelle de pH_2O , caractéristique des propriétés acides-bases dans ce milieu. La grandeur $pH_2O = -\log H_2O$ constitue une mesure de l'acidité du milieu. Nous aurions pu également définir cette échelle à partir de la valeur $pO^{2-} = -\log O^{2-}$ puisque ces deux valeurs sont reliées par l'intermédiaire du produit d'activité :

$$pH_2O = pK_i - pO^{2-}$$

L'étendue de l'échelle d'acidité est mesurée par la valeur de K_i . Il est à noter que la solubilité de l'oxyde de sodium étant limitée à 0,1 M environ, la valeur maximale de pH_2O accessible - correspondant au milieu basique le plus fort - est donc limitée à la valeur 10,5 (à 500 K). Les milieux acides correspondent aux milieux hydratés; la fusion d'un mélange de soude et de potasse du commerce de composition égale à celle de l'eutectique permet d'obtenir une solution d'eau à la concentration 7 à 8 M, qui est donc un milieu très acide ($pH_2O = -0,8$ à $-0,9$).

Les différents couples acide-base seront classés sur cette échelle au moyen de leur constante d'acidité, tout comme en solution aqueuse. Cette constante résulte de l'application de la loi d'action de masse à l'équilibre :



$$K_A = \frac{[H_2O][base]}{[acide]}$$

La valeur $pK_A = -\log K_A$ permettra de classer le couple acide-base sur l'échelle de pH_2O .

On pourrait également définir une constante de basicité pour la base, correspondant à l'équilibre :



avec

$$K_B = \frac{[O^{2-}][\text{acide}]}{[\text{base}]}$$

K_A et K_B sont reliés par la constante K_i , selon :

$$K_A K_B = K_i$$

Il suffit donc de connaître l'une ou l'autre constante (de préférence K_A) pour caractériser un couple acide-base.

Un cas particulier important est celui de la solvolysse des cations métalliques. En solution aqueuse, elle résulte du pouvoir accepteur de l'ion métallique vis à vis de l'anion HO^- . La formation de complexes hydroxyde tend donc à libérer des protons, faisant ainsi apparaître un caractère acide du cation hydraté.

Dans les hydroxydes alcalins fondus, des phénomènes de solvolysse des cations métalliques se produisent de manière tout à fait analogue. La formation de complexes oxyde entraîne ici une dissociation des ions HO^- , tendant à libérer des molécules d'eau; d'où un caractère acide des cations métalliques dissous dans ce milieu.

De même que de nombreux hydroxydes dans l'eau, les oxydes métalliques non chargés sont peu solubles dans les hydroxydes fondus — on peut donc observer leur précipitation par élimination de l'eau d'une solution acide (c'est-à-dire hydratée) du cation métallique. Une redissolution en milieu plus basique peut éventuellement intervenir à la faveur de la formation d'un oxyde supérieur anionique. Le domaine d'acidité pour lequel cette précipitation est observée dépend de la nature

du cation.

La précipitation d'un oxyde $MO_{n/2}$ correspond ainsi à la réaction :



et la constante d'acidité du cation prend la forme :

$$K_A = \frac{[H_2O]^{n/2}}{[M^{n+}]}$$

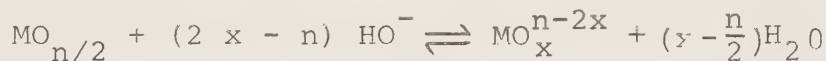
On peut également définir le produit de solubilité :

$$K_S = [M^{n+}][O^{2-}]^{n/2}$$

K_S et K_A étant reliés par l'intermédiaire de la constante K_i :

$$K_S K_A = K_i^{n/2}$$

Pour la redissolution éventuelle de l'oxyde $MO_{n/2}$ sous la forme MO_x^{n-2x} , selon :



on définit la constante d'acidité K'_A :

$$K'_A = [MO_x^{n-2x}][H_2O]^{(x - \frac{n}{2})}$$

Remarquons que nous ne faisons pas intervenir dans l'écriture des réactions les ions HO^{-} solvatant les ions solutés. Il est bien évident que ceux-ci existent en fait sous la forme de complexes hydroxyde solubles, et que la charge réelle de ces espèces peut être notablement différente de celle apparaissant. Mais, ainsi qu'en solution aqueuse, nous représenterons le cation solvaté par le symbole M^{n+} , l'énergie introduite par la solvatation par les ions du solvant étant incluse dans les valeurs des constantes mesurées.

REACTIONS D'OXYDO-REDUCTION.

Les limitations du domaine d'oxydo-réduction accessible dans le solvant sont influencées par l'acidité du milieu.

a) limitation en réduction.

La limite inférieure de potentiel dépend de la présence ou de l'absence d'eau dans la solution. En milieu acide, en effet, l'eau est réductible selon la réaction :



à laquelle correspond le potentiel d'équilibre :

$$E = E^\circ (\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}_2]}$$

et le domaine réducteur accessible varie donc avec l'acidité selon :

$$- \frac{2,3}{F} \frac{RT}{F} \text{pH}_2\text{O}$$

Les courbes intensité-potential obtenues à une micro-électrode tournante de platine dans des solutions contenant de l'eau à différentes concentrations sont représentées sur la figure 2⁽⁸⁾.

En milieu anhydre ou basique, la réduction du proton ne peut plus s'effectuer qu'à des potentiels si réducteurs que les métaux alcalins se déposent préalablement. C'est donc la réduction de Na^+ et K^+ , vraisemblablement simultanément d'après les travaux de БАЙМАКОВ, БЕРДИЧЕВСКИЙ et МОРАЧЕВСКИЙ⁽¹¹⁾, qui fournit la limite inférieure de potentiel. Cette limitation est alors indépendante de l'acidité. L'alliage ainsi formé est soluble dans la solution. Le système oxydo-réducteur ions alcalins/alliage soluble a d'ailleurs permis à GORET de définir l'origine de potentiel : le potentiel zéro est le potentiel que prendrait un fil de platine plongé dans une solution hypothétique contenant l'alliage Na - K à la concentration 1 M (la solubilité des métaux alcalins est en effet vraisemblablement inférieure à cette valeur à 500 K). Nous convenons d'appeler ce potentiel origine : potentiel de l'"électrode normale à sodium" (E.N.S).

Nous avons ainsi déterminé, par rapport à cette référence, le potentiel normal $E^\circ (\text{H}_2/\text{H}_2\text{O})$: $0,78 \pm 0,05$ V. Cette valeur est également celle qu'avait déterminée GORET⁽⁸⁾.

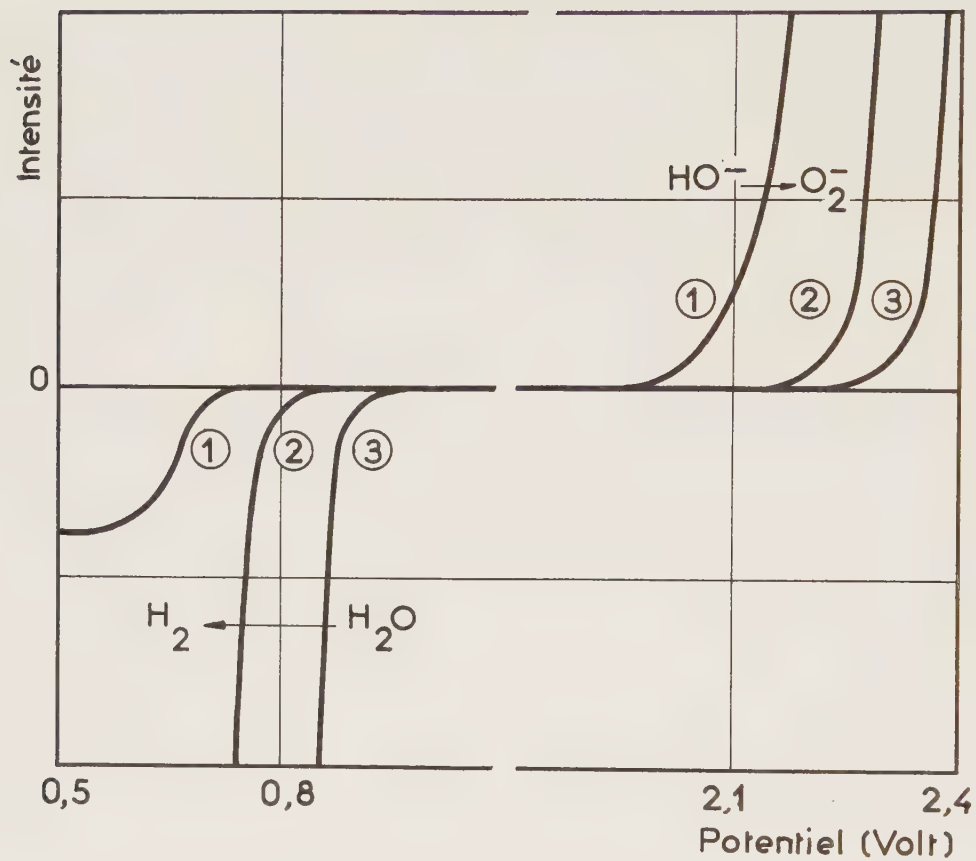


Fig. 2. Variation du potentiel d'oxydation des ions HO^- et de réduction de H_2O en fonction de la concentration d'eau.
 1. $[H_2O] = 3,5 \cdot 10^{-3}M$; 2. $[H_2O] = 0,1M$; 3. $[H_2O] = 1M$

Note : on n'observe pas, comme c'est le cas à plus haute température, la réduction des ions HO^- . A la température adoptée (500 K), les ions alcalins se déposent en effet à un potentiel supérieur à celui de réduction des ions HO^- .

b) limitation en oxydation.

Les phénomènes complexes auxquels donne lieu l'oxydation des hydroxydes fondus ont été élucidés par GORET⁽⁶⁾. La limitation est apportée soit par l'oxydation des ions hydroxyde en milieu acide et neutre, soit par l'oxydation des ions oxyde libres en milieu basique. Cette oxydation ne conduit jamais à la formation d'oxygène, mais à deux espèces intermédiaires : l'ion peroxyde O_2^{2-} et l'ion hyperoxyde (ou superoxyde) O_2^- .

C'est ainsi que l'oxydation, en milieu acide, des ions HO^- conduit à la formation d'ions O_2^- selon la réaction :



dont le potentiel d'équilibre a pour expression :

$$E = E^\circ (\text{HO}^-/\text{O}_2^-) + \frac{RT}{3F} \ln [\text{O}_2^-][\text{H}_2\text{O}]^2$$

avec $E^\circ (\text{HO}^-/\text{O}_2^-) = 2,33 \text{ V}$ par rapport à l'électrode normale à sodium.

La limite supérieure de potentiel accessible varie donc avec l'acidité selon $-0,066 \text{ pH}_2\text{O}$. Les courbes obtenues à une micro-électrode tournante de platine sont représentées sur la figure 2.

Dans les milieux basiques, c'est par contre l'oxydation des ions O^{2-} , conduisant à la formation de peroxyde, qui limite le domaine d'électroactivité :



Le potentiel d'équilibre de cette réaction prend la forme :

$$E = E^{\circ} (O_2^{2-}/O_2^{2-}) + \frac{RT}{2F} \ln [O_2^{2-}] - \frac{RT}{F} \ln [O^{2-}]$$

avec $E^{\circ} (O_2^{2-}/O_2^{2-}) = 1,40 \text{ V}$ par rapport à l'E.N.S.

Dans ce cas la limite varie avec l'acidité du milieu selon $-0,100 \text{ pH}_2\text{O}$. L'état d'acidité de la solution influe donc différemment sur les deux réactions d'oxydation, laissant prévoir une dismutation des ions O_2^{2-} :



correspondant à l'équilibre :



Cette réaction a effectivement été mise en évidence, et la constante calculée :

$$K = \frac{[O_2^{-}]^2 [O^{2-}]^2}{[O_2^{2-}]^3} = 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$$

Les ions peroxyde ne sont donc stables qu'en milieu basique. Nous avons représenté, sur la figure 3, la courbe intensité-potentiel obtenue en milieu basique à une micro-électrode de platine. Le mur de réduction observé correspond à la formation de l'alliage Na - K. En allant vers les potentiels croissants, on observe tout d'abord une "bosse" de courant, due à l'oxydation du platine, qui se recouvre d'une pellicule protectrice de $PtO_2^{(7)}$. Il apparaît ensuite une double vague d'oxydation, telle que la première vague possède toujours une hauteur double de la seconde. La première de ces vagues correspond à l'oxydation des ions oxyde (dont la solubilité est limitée) en ions peroxyde, la seconde correspond à une seconde étape dans l'oxydation des ions oxyde, conduisant à la formation d'ions superoxyde :



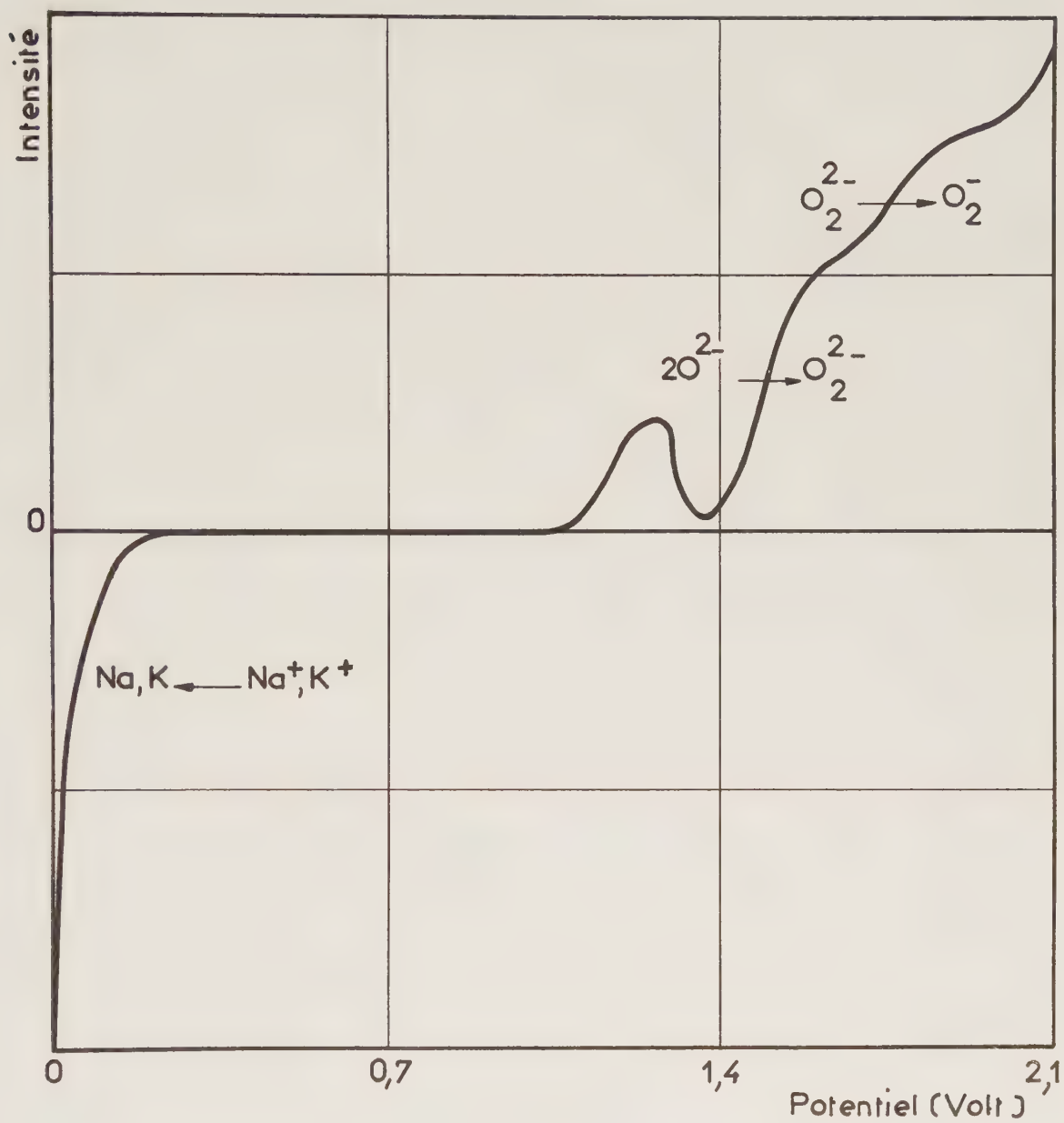


Fig. 3. Courbe voltampérométrique à une micro-électrode de platine tournante, en milieu basique.

Le potentiel normal que nous avons déterminé pour cette réaction, correspond à la valeur déterminée par GORET :

$$E^{\circ} (O_2^{2-}/O_2^{-}) = 1,75 \text{ V}$$

TRACE DU DOMAINE POTENTIEL-ACIDITE ACCESSIBLE DANS LES HYDROXYDES ALCALINS FONDUS.

Ayant ainsi déterminé l'étendue de l'échelle d'acidité et les limites du domaine d'oxydo-réduction des hydroxydes alcalins fondus, il est possible de tracer un diagramme servant de "cadre" aux réactions des différents éléments que nous envisageons d'étudier. Il est représenté sur la figure 4. Nous avons porté en abscisse les valeurs de pH_2O ; le diagramme est limité vers les milieux basiques à la valeur de $pH_2O = 10,5$, correspondant à une solution saturée d'oxyde de sodium, et vers les milieux acides à la valeur $pH_2O = 0$ par convention (ce qui correspond à une solution 1 M d'eau). En ordonnée, figurent les valeurs de potentiel, mesurées par rapport à l'électrode normale à sodium. Nous avons fait correspondre à chaque système oxydo-réducteur une série de droites parallèles, caractérisées par un chiffre n , correspondant à la concentration $c = 10^{-n}$ de l'espèce oxydante ou réductrice du couple. C'est ainsi que la limite inférieure du diagramme correspond, en milieu acide, à la réduction de l'eau pour différentes valeurs de la concentration d'hydrogène en solution. Vers les milieux oxydants, les limites du diagramme font apparaître les deux réactions d'oxydation différentes selon que le milieu est acide (formation de superoxyde) ou basique (formation de peroxyde). On remarque ainsi que les points triples A, correspondant à la coexistence des deux espèces oxydantes O_2^{-} et O_2^{2-} , sont caractéristiques de l'équilibre de dismutation des ions peroxyde.

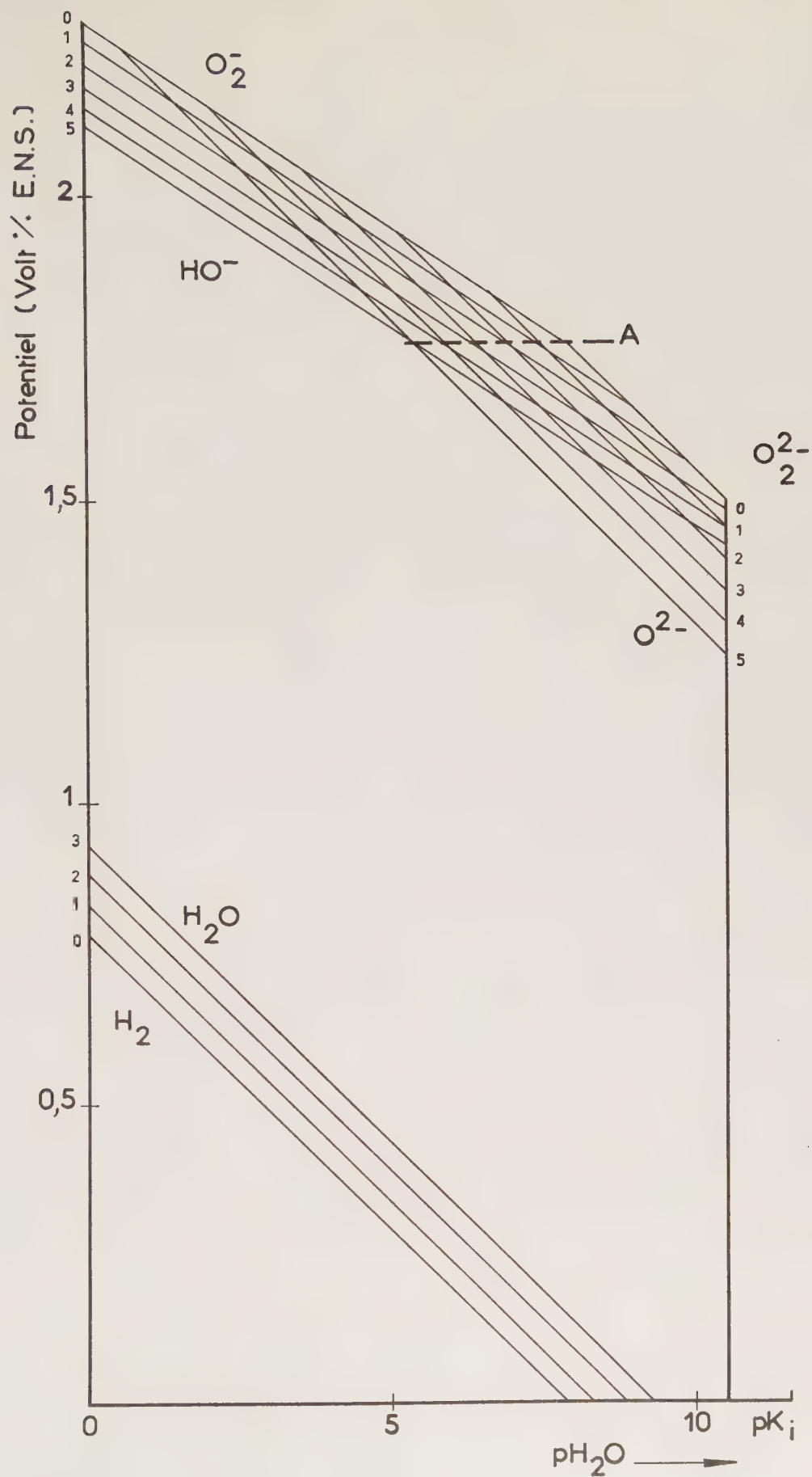


Fig. 4. Domaine potentiel-acidité accessible dans l'eutectique NaOH + KOH fondu, à 227 °C .

La forme très particulière du domaine potentiel-acidité résultant de la propriété de l'espèce basique du solvant (O_2^{2-}) de s'oxyder en deux étapes successives, permet de prévoir certaines limites quant à la basicité accessible dans le solvant. D'après la valeur de la constante de dismutation des ions peroxyde, on peut en effet calculer qu'une solution contenant à la fois des ions peroxyde et hyperoxyde à la concentration 10^{-3} M possède un pH_2O de 6,5. De même, lorsque la solution est saturée d'oxyde de sodium ($pH_2O = 10,5$) et si $[O_2^{2-}] = 0,1$ M, on ne peut avoir que $[O_2^-] = 10^{-4}$ M, et le potentiel de la solution ne pourra dépasser la valeur 1,45 Volt. A $pH_2O = 0$ et pour $[O_2^-] = 0,1$ M, cette fois, le potentiel est 2,25 Volts.

Il est ainsi prévisible que certaines espèces très oxydantes en milieu basique ne pourront exister par suite de l'oxydation des ions oxyde et de la diminution du pH_2O de la solution.

Remarque.

La courbe intensité-potentiel obtenue en milieu basique (fig 3) montre les deux étapes de l'oxydation des ions oxyde. La réaction d'oxydation $O_2^{2-} \longrightarrow O_2^-$, est en effet observable car le pH_2O local à l'électrode diminue par suite de la consommation des ions O_2^{2-} lors de la formation des ions peroxyde. Le potentiel de demi-vague, caractéristique de l'égalité $[O_2^{2-}]_{el} = [O_2^-]_{el}$, correspond alors aux points A de la figure 4.

CHAPITRE II

PREVISION DE REACTIONS PAR L'UTILISATION DES DONNEES THERMODYNAMIQUES

Le principe de la détermination des propriétés de composés en solution dans les solvants fondus à l'aide des données thermodynamiques repose sur l'utilisation des enthalpies libres standards de formation de ces composés. Les valeurs de données thermodynamiques rapportées dans la littérature ont trait aux corps purs, c'est-à-dire à la formation des composés isolés. Afin de prévoir le comportement de ces composés en solution, il est nécessaire d'ajouter à ces valeurs un terme correctif, tenant compte des grandeurs de mélange.

On voit donc que cette méthode, très séduisante puisqu'elle ne fait appel à aucune expérimentation, nécessite une certaine prudence quant aux conclusions auxquelles elle conduit.

I. DETERMINATION DU DOMAINE POTENTIEL-ACIDITE DU SOLVANT.

Nous avons rappelé au chapitre premier les limitations apportées par le solvant tant au point de vue acide-base qu'oxydo-réduction, limitations établies expérimentalement; de la même manière, nous pouvons fixer un "cadre" au domaine utilisable par le calcul à l'aide des données thermodynamiques.

1. échelle de potentiel.

La première étape est constituée par la définition d'une échelle de potentiel utilisable dans la solution. Elle est obtenue de la manière suivante : lorsqu'un composé est formé par réaction d'un composé réducteur avec un composé oxydant, l'enthalpie libre standard ΔG^*

de formation de ce composé est reliée aux potentiels normaux thermodynamiques du couple de l'oxydant et du couple du réducteur par la relation :

$$\Delta G^* = - nF (E_{\text{oxydant}}^* - E_{\text{réducteur}}^*)$$

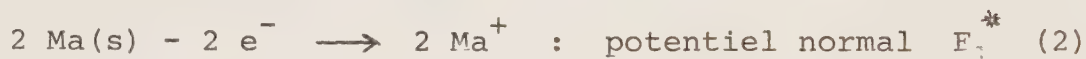
n étant le nombre d'électrons échangés, et F le Faraday.

Considérons le cas des hydroxydes fondus. La réaction de formation de l'hydroxyde liquide à partir du métal solide, de vapeur d'eau et d'oxygène gazeux s'écrit :



pour un hydroxyde de métal monovalent.

Les deux réactions d'oxydo-réduction mises en jeu dans cette réaction sont :



La variation d'enthalpie de la réaction (1) s'écrit sous la forme :

$$\Delta G = \Delta G^* + RT \ln \frac{(\text{MaOH})^2}{P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{O}_2}}$$

$P_{\text{H}_2\text{O}}$ et P_{O_2} représentant les pressions partielles de vapeur d'eau et d'oxygène au-dessus de la solution, et (MaOH)

l'activité thermodynamique -- calculée en prenant comme état de référence l'hydroxyde liquide pur -- de MaOH dans la solution. Dans le cas où MaOH est le seul corps en présence, et où les pressions partielles des gaz sont égales à 1 atmosphère, nous avons évidemment $\Delta G = \Delta G^*$.

La variation d'enthalpie libre standard ΔG^* est reliée aux potentiels normaux par la relation :

$$\Delta G^* = - 2 F (E_2^* - E_1^*)$$

Nous pouvons alors définir une échelle de potentiel en prenant l'un de ces potentiels normaux comme origine. La valeur ΔG^* permet ainsi de calculer l'autre limite de cette échelle.

Nous convenons de prendre comme origine le potentiel normal E_2^* . En considérant l'hydroxyde pur MaOH comme solvant, le potentiel de la réaction (3) s'écrit alors :

$$E = 0 + \frac{RT}{2F} \ln P_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{RT}{4F} \ln P_{\text{O}_2}$$

puisque l'activité de MaOH est égale à l'unité. La limitation supérieure de potentiel accessible est donc uniquement fonction de la pression partielle d'oxygène et d'eau au-dessus de la solution. Elle représente la décomposition de l'hydroxyde par des composés oxydants pour donner de l'oxygène et de l'eau. D'une manière analogue, la limite inférieure du potentiel utilisable est celle de décomposition par dépôt du métal Ma . Elle se déduit de l'expression du potentiel de la réaction (2) :

$$E = E_1^* + \frac{RT}{F} \ln \frac{(\text{Ma}^+)}{(\text{Ma})}$$

L'activité du métal étant égale à l'unité, cette limite a pour valeur :

$$E_1^* = -\frac{\Delta G^*}{2F}$$

2. échelle d'acidité.

La décomposition de l'hydroxyde peut intervenir non seulement par une réaction d'oxydo-réduction (échelle de potentiel) mais également par une dissociation selon l'équilibre :



Cette réaction caractérise les propriétés acides-bases du milieu, puisque l'eau est l'espèce acide et l'oxyde l'espèce basique. Elle est fonction de la pression partielle de vapeur d'eau au-dessus de la solution et de l'activité de l'oxyde dans la solution. La constante de cet équilibre :

$$K_d^* = P_{H_2O} (Ma_2O)$$

peut être calculée à partir de la valeur de la variation d'enthalpie libre standard de la réaction (4) :

$$\Delta G^* = - RT \ln K_d^*$$

Les oxydes étant en général peu solubles dans les hydroxydes alcalins, le domaine d'acidité accessible dans le solvant est limité vers les milieux basiques par la précipitation de Ma_2O , dont l'activité est alors égale à 1. La pression partielle minimale de vapeur d'eau pouvant exister au-dessus de la solution a alors pour valeur :

$$P_{H_2O} = K_d^*$$

La pression maximale, c'est-à-dire la limite correspondant aux milieux acides, n'a théoriquement pas de valeur supérieure. On sera pratiquement limité par la possibilité d'imposer au-dessus de la solution une pression de vapeur d'eau très forte.

3. Cas du mélange de deux hydroxydes.

Au cas où le solvant n'est plus constitué d'un hydroxyde fondu pur, mais d'un mélange de deux hydroxydes $MaOH$ et $Ma'OH$, des modifications interviennent en ce qui concerne les valeurs d'enthalpie libre. De plus, les réactions de décomposition mises en jeu peuvent être modifiées.

Considérons la réaction d'oxydo-réduction de décomposition du mélange $MaOH + Ma'OH$. Elle peut intervenir selon le schéma :



On voit que l'on a affaire non plus au dépôt du métal Ma pur, mais d'un mélange de Ma et Ma' . C'est effectivement une réaction de ce type qui a été mise en évidence dans le cas de l'eutectique soude + potasse. Les calculs que l'on peut effectuer pour déterminer la variation d'enthalpie libre d'une telle réaction nécessitent des données que l'on ne trouve que rarement dans les tables de constantes. Un traitement rigoureux fait en effet intervenir la variation d'enthalpie libre de formation de l'alliage Ma, Ma' ainsi que l'enthalpie libre de mélange des deux hydroxydes. Ce problème n'est évidemment pas spécifique des hydroxydes fondus, mais se retrouve lors du traitement thermodynamique de tous les mélanges de sels fondus. Les auteurs ayant étudié de tels mélanges ne tiennent généralement pas compte, faute de renseignements, de ces variations d'enthalpies libres supplémentaires, et traitent le problème en utilisant un seul des constituants, censé représenter le mélange.

La réaction de décomposition du même mélange par départ d'eau et précipitation de l'oxyde fait également intervenir des variations d'enthalpies libres de mélange. On peut en effet considérer que deux schémas de dissociation sont possibles :



réaction mettant en jeu une co-précipitation des oxydes Ma_2O et Ma'_2O



selon laquelle l'oxyde Ma_2O est plus stable que Ma'_2O . La première réaction fait intervenir une variation d'enthalpie libre de mélange à la fois pour les hydroxydes et pour les oxydes - ce qui nécessite de plus la connaissance de la

composition du mélange d'oxydes - alors que la deuxième ne fait intervenir que celle du mélange d'hydroxydes. Ce problème se retrouve également dans le cas d'autres sels fondus, dissocié selon la réaction :



JANZ et INGRAM⁽⁵⁾ ont attribué à la dissociation des carbonates fondus en CO_2 et oxyde métallique un schéma du premier type, et considéré que les enthalpies de mélange des oxydes et des carbonates sont nulles, et que les entropies s'annulent. L'enthalpie libre de mélange est alors nulle. Le mélange eutectique de sulfates fondus a été traité de manière analogue. Par contre, la dissociation des nitrates fondus, selon INGRAM et CONTE⁽¹²⁾, s'effectue selon une réaction du deuxième type, la limitation du domaine d'acidité accessible étant apportée par la précipitation de l'oxyde du cation le plus acide, donc l'oxyde le plus stable.

Il nous semble que le cas où la décomposition de chacun des deux constituants du mélange fait intervenir des variations d'enthalpie libre assez différentes ne prête pas à ambiguïté. Ces sels sont en général complètement dissociés en ions, et les cations alcalins sont présents en tant qu'individualités dans le solvant. La diminution de l'acidité de la solution conduira donc vraisemblablement à la précipitation de l'oxyde nécessitant l'énergie la plus faible, donc celle de l'oxyde du cation le plus acide (de rayon ionique le plus faible).

C'est donc vraisemblablement un processus du deuxième type qui fournit en général la limitation de l'échelle acide-base vers les milieux basiques.

II. ETABLISSEMENT DU DIAGRAMME POTENTIEL-ACIDITE D'UNE ESPECE EN SOLUTION DANS UN MELANGE D'HYDROXYDES FONDUS.

Les principes de détermination que nous venons d'exposer, appliqués au cas du mélange de deux hydroxydes, ne préjugent pas de la concentration du deuxième hydroxyde. Ils peuvent donc également s'appliquer à l'établissement du diagramme

potentiel-acidité d'un élément M en solution sous la forme MOH. Il n'y a pas, en effet, de différences marquantes, du point de vue du traitement thermodynamique, entre l'étude du mélange de deux hydroxydes fondus, et celle de la solution d'un hydroxyde dans un autre hydroxyde, considéré comme solvant. Les lois des solutions idéales seront d'ailleurs vraisemblablement beaucoup mieux vérifiées dans le second cas, où les solutions sont diluées, que dans le premier où les concentrations des deux composés sont importantes. La différence de comportement provient essentiellement de la nature du cation introduit. Si dans le cas d'addition d'un hydroxyde alcalin la solvatation ne jouera pratiquement pas, il en sera tout autrement s'il s'agit d'un cation différent, susceptible de donner des complexes hydroxyde très stables. La formation de véritables liaisons covalentes entre les ions HO^- du solvant et le cation modifie notablement les enthalpies libres que l'on peut calculer.

Celles-ci, en effet, permettent de calculer les caractéristiques du diagramme, mais en fonction des activités des réactifs. Les grandeurs "pratiques", accessibles au chimiste, sont les concentrations. C'est dans le passage des unes aux autres que se pose le problème de l'idéalité du comportement du soluté.

1. Propriétés oxydo-réductrices.

Considérons, par exemple, le comportement de l'espèce MOH en solution. Le potentiel normal thermodynamique du couple M/M^+ se déduit de la variation d'enthalpie libre de la réaction :



qui a pour expression :

$$\Delta G = \Delta G^* + RT \ln \frac{(\text{MOH})^2}{(\text{M})^2 P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

Si $P_{\text{O}_2} = P_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ atm}$, cette expression devient :

$$\Delta G = \Delta G^* + 2 RT \ln \frac{(\text{MOH})}{(\text{M})}$$

Les symboles (MOH) et (M) correspondent aux activités des espèces M et MOH dans la solution. Cette expression des activités se retrouve dans celle du potentiel thermodynamique du couple M/M^+ :

$$E = E^* (\text{M}/\text{M}^+) + \frac{RT}{F} \ln \frac{(\text{MOH})}{(\text{M})}$$

L'activité de l'espèce MOH est reliée à sa concentration en solution par l'intermédiaire de son coefficient d'activité :

$$(\text{MOH}) = (\text{M}^+) (\text{HO}^-) = [\text{M}^+] \gamma_{\text{M}^+}$$

puisque $(\text{HO}^-) = 1$. En supposant que le métal ne soit pas soluble dans la solution (donc son activité égale à l'unité), l'expression du potentiel en fonction de la concentration devient alors :

$$E = E^* (\text{M}/\text{M}^+) + \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\text{M}^+} + \frac{RT}{F} \ln [\text{M}^+]$$

Le potentiel normal utilisé à l'échelle de la Chimie Analytique, c'est-à-dire des concentrations, est en fait :

$$E^\circ (\text{M}/\text{M}^+) = E^* (\text{M}/\text{M}^+) + \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\text{M}^+}$$

Pour obtenir la valeur de ce potentiel normal à partir du calcul thermodynamique, il est donc nécessaire de connaître la valeur du coefficient d'activité γ_{M^+}

Les valeurs des coefficients d'activité des ions, bien que théoriquement possibles à mesurer dans les sels fondus, ne sont généralement pas connus.

Pour cette raison, nous avons été amenés à effectuer les calculs en supposant un comportement idéal de la solution - c'est-à-dire en admettant $\gamma = 1$. Cette hypothèse est vérifiée lorsque le mélange obéit au modèle de TEMKIN⁽¹³⁾. Rappelons brièvement quelles sont les caractéristiques de ce modèle.

modèle de TEMKIN.

Ce modèle tend à donner une représentation de la structure quasi-cristalline des sels fondus, afin de pouvoir prévoir les différentes contributions énergétiques qu'apporte le désordre introduit par la dissolution d'un autre sel dans le solvant. L'idée de base est la suivante : au contraire des solutions aqueuses, où les ions sont répartis au hasard, le sel fondu possède une structure ordonnée, due aux fortes interactions électrostatiques s'exerçant entre les ions. Les cations ont tendance à s'entourer de plusieurs anions, alors que les anions s'entourent de cations. Ce phénomène peut être représenté en considérant le sel fondu comme constitué de deux sous-réseaux s'interpénétrant, l'un correspondant aux cations et l'autre aux anions. Nous aurions donc dans notre cas un réseau de cations Ma^+ , et un réseau d'anions HO^- . L'addition d'un composé MOH, se dissociant en ions, provoque alors les modifications suivantes : les ions HO^- se répartissent sur le sous-réseau des anions, alors que les cations M^+ se répartissent sur le sous-réseau des cations, au hasard pour peu que les cations Ma^+ et M^+ possèdent des propriétés physiques semblables. Dans ce cas, la théorie développée par TEMKIN montre que l'énergie de mélange est nulle. Ceci revient à dire que le mélange se comporte comme un mélange idéal, et l'activité du soluté MOH est alors égale à :

$$a_{MOH} = \frac{N_{M^+}}{N_{M^+} + N_{HO^-}}$$

les symboles N_M^+ et N_{HO}^- représentant les fractions molaires de chacun des ions, par rapport aux ions de même signe :

$$N_M^+ = \frac{n_M^+}{n_M^+ + n_{Ma}^+} \qquad N_{HO}^- = \frac{n_{HO}^-}{n_{HO}^-} = 1$$

Le cas où le soluté comporte des ions de charges différentes introduit dans le traitement de TEMKIN des modifications, développées par FØRLAND⁽¹⁴⁾.

Supposons la dissolution de $M(OH)_2$ dans $MaOH$. Chaque cation M^{2+} ajouté remplace deux cations Ma^+ sur le sous-réseau des cations. Son introduction s'accompagne de la formation d'un site vacant (ou "trou") pour compenser la distribution des charges électriques. Le calcul de la variation d'entropie de mélange a été effectué en faisant l'hypothèse que le "trou" peut soit se distribuer au hasard sur le réseau des cations, soit s'associer avec le cation M^{2+} - l'association M^{2+} - trou occupant alors deux sites du réseau des cations. Il montre que le trou joue alors le rôle d'un cation, et que l'activité de M^{2+} ne se représente plus par sa fraction molaire, mais par le rapport :

$$(M^{2+}) = \frac{n_M^{2+} + n_{trou}}{n_M^{2+} + n_{trou} + n_{Ma}^+}$$

et, comme $n_M^{2+} = n_{trou}$:

$$(M^{2+}) = \frac{2 n_M^{2+}}{2 n_M^{2+} + n_{Ma}^+}$$

c'est-à-dire par la fraction ionique équivalente.

Ainsi, lorsque le mélange obéit au modèle de TEMKIN, les lois des solutions idéales sont applicables, les activités s'exprimant en règle générale à l'aide des fractions ioniques équivalentes.

2. Propriétés acides-bases.

Les propriétés acides-bases du cation M^+ introduit en solution se caractérisent par l'équilibre :



auquel nous faisons correspondre l'équilibre de dissociation :



La variation d'enthalpie libre de réaction est de la forme :

$$\Delta G = \Delta G^* + RT \ln \frac{P_{H_2O} (M_2O)}{(MOH)^2}$$

A l'équilibre, $\Delta G = 0$. On en déduit la valeur de la constante d'équilibre K_d^* :

$$K_d^* = \frac{P_{H_2O} (M_2O)}{(MOH)^2} = e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}}$$

Dans le cas où le modèle de TEMKIN s'applique, la valeur de la constante en fonction des concentrations devient :

$$K_d = \frac{P_{H_2O} [M_2O]}{[M^+]^2}$$

les concentrations étant exprimées en fractions ioniques.

III. RESULTATS.

1. Source des données thermodynamiques.

Les données concernant les

oxydes métalliques sont nombreuses. Nous avons utilisé celles provenant de l'U.S. Bureau of Mines et du National Bureau of Standards⁽¹⁵⁾. Par contre, en ce qui concerne les hydroxydes, si les valeurs d'enthalpie et d'entropie sont connues à 25 °C, l'influence de la chaleur spécifique ne l'est souvent pas. Aussi, dans la plupart des cas, nous avons dû calculer les variations d'enthalpie libre par la formule $\Delta G_T = \Delta H_{298} - T \Delta S_{298}$, formule déjà employée par RAHMEL⁽¹⁶⁾ dans le cas des sulfates fondus. Ce procédé néglige également la contribution à l'enthalpie libre de la chaleur de fusion. Mais l'accroissement d'entropie apportée par la fusion compense, dans la majorité des cas, presque complètement l'erreur ainsi introduite. Un autre problème intervient dans le calcul de la variation d'enthalpie libre à la température T lorsque la substance en cause, en fait liquide, possède un point de fusion T_O supérieur à T (cas de la soude et de la potasse dans l'eutectique à 500 K). D'après BLANDER⁽¹⁷⁾, on peut considérer avoir affaire à une substance quasi-fondue ("super cooled liquid"), et la variation d'enthalpie libre apportée par le passage de l'état solide à l'état liquide est représentée par l'équation :

$$\Delta G_T = \Delta H_{T_O} - \frac{\Delta H_{T_O}}{T_O} T$$

ΔH_{T_O} étant la chaleur de fusion de la substance. On voit effectivement que $\Delta G_T = 0$ à la température T_O (équilibre solide-liquide). Les résultats sont donc approchés mais, comme nous le verrons ci-dessous, ne modifient pas de manière considérable les valeurs calculées (étant donnée surtout l'hypothèse du comportement idéal).

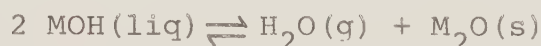
2. Détermination des limites du diagramme E - P_{H2O} dans l'eutectique NaOH + KOH.

a) domaine d'acidité.

Rappelons tout d'abord que la constante d'auto-dissociation des ions hydroxyde, déterminée expérimentalement par GORET⁽⁸⁾, a la valeur suivante :

$$K_i = [\text{H}_2\text{O}] [\text{O}^{2-}] = 10^{-11,5} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2} \text{ à } 500 \text{ K} .$$

La constante de l'équilibre de dissociation :



se déduit de la variation d'enthalpie libre standard de cette réaction.

Nous avons effectué le calcul complet pour la dissociation de la soude, à l'aide des variations de chaleurs spécifiques, et en adoptant le modèle de la solution quasi-fondue. Nous avons déterminé :

$$\Delta G_{500} = + 29\,885 \text{ cal/mole}$$

Remarquons que la formule approchée ($\Delta G_T = \Delta H_{298} - T \Delta S_{298}$) donne pour valeur :

$$\Delta G_{500} = + 29\,867 \text{ cal/mole}$$

Ce cas est vraisemblablement un cas favorable, mais nous ne pensons pas que les erreurs, pour les corps étudiés, soient en général supérieures à 500 cal/mole. L'enthalpie libre standard de dissociation de la potasse n'a pas pu être calculée avec la même précision. Nous n'avons pu en effet trouver de données sur la valeur de la chaleur spécifique de K_2O . La formule approchée donne dans ce cas :

$$\Delta G_{500} = + 40\,951 \text{ cal/mole}.$$

Cette valeur est très supérieure à celle trouvée pour la soude. Dans le mélange eutectique de soude et de potasse, la limitation de l'échelle acide-base est apportée par la réaction de dissociation demandant le moins d'énergie, c'est-à-dire celle de la soude. Le cation le plus acide - ce qui était prévisible - est donc le cation Na^+ , et la réaction limitant le domaine d'acidité est la réaction :



La valeur de la constante K_d^* s'en déduit :

$$K_d^* = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}} (\text{Na}_2\text{O})}{(\text{NaOH})^2} = 10^{-13,0}$$

Comparaison avec la valeur expérimentale.

Afin de comparer cette valeur de la constante avec celle obtenue expérimentalement par GORET, il est nécessaire de l'exprimer en fonction des concentrations en molarité. Nous supposons que le mélange obéit au modèle de TEMKIN, donc que les lois des solutions idéales sont applicables. Cette supposition est en fait pratiquement vérifiée puisque RESHETNIKOV et VILUTIS⁽¹⁸⁾ ont déterminé le coefficient d'activité de NaOH dans ses mélanges avec KOH, et trouvé la relation :

$$\ln \gamma_{\text{NaOH}} = - \frac{300}{RT} N_{\text{K}^+}^2$$

L'eutectique que nous utilisons a une composition telle que $N_{\text{K}^+} \approx 0,5$ d'où nous tirons :

$$\gamma_{\text{NaOH}} = 0,93$$

Nous pouvons donc assimiler, avec une faible erreur, l'activité de NaOH avec sa concentration en fraction molaire (les fractions molaires de Na^+ et de K^+ sont toutes deux égales pratiquement à 0,5) .

L'activité de Na_2O est reliée - en prenant comme état de référence Na_2O pur - à sa concentration en solution et à sa solubilité par la relation :

$$(\text{Na}_2\text{O}) = \frac{[\text{Na}_2\text{O}]}{S}$$

S représentant la solubilité de Na_2O , qui a été mesurée expérimentalement et a pour valeur 0,1 mole/l .

On en déduit l'expression de l'activité de Na_2O en fonction de sa concentration en mole/l :

$$(Na_2O) = 10 [Na_2O]$$

Nous pouvons ainsi exprimer la constante K_d^* , que nous avons calculée en fonction des activités, sous sa forme K_d , en fonction des concentrations en moles par litre :

$$K_d = P_{H_2O} [Na_2O] = K_d^* \cdot 10^{-1,6}$$

d'où la relation :

$$P_{H_2O} [Na_2O] = 10^{-14,6} \quad P_{H_2O} \text{ étant exprimée en atmosphère.}$$

Cette valeur est comparable à la valeur K_i déterminée expérimentalement. Pour la même concentration d'oxyde en solution, on en déduit la relation entre la pression partielle d'eau au-dessus de la solution et sa concentration en mole par litre de solution :

$$P_{H_2O} = 10^{-3,1} [H_2O]$$

Cette expression n'est autre que celle de la loi de HENRY, impliquant un comportement idéal des solutions d'eau dans notre solvant. Nous verrons dans le paragraphe IV que la valeur de ce coefficient est confirmée à partir d'autres résultats expérimentaux.

b) échelle d'oxydo-réduction.

Nous avons exposé la méthode générale de détermination des limites de l'échelle d'oxydo-réduction en faisant intervenir l'oxydation directe des ions HO^- en oxygène et eau. En fait, afin de pouvoir comparer commodément l'échelle calculée et celle déterminée par l'expérience, dont le potentiel de référence est, rappelons-le, celui de l'électrode normale à sodium, il est préférable de considérer la réaction d'oxydation des ions O^{2-}

en oxygène :



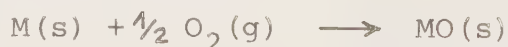
Cette réaction est en effet reliée à celle d'oxydation des ions HO^{-} , puisque la concentration des ions O^{2-} se déduit de la valeur de $P_{\text{H}_2\text{O}}$. Elle est hypothétique car elle ne se produit pas, en fait, en solution dans les hydroxydes alcalins fondus. GORET a montré en effet (cf. chapitre I) que l'oxydation des ions O^{2-} se fait par étapes successives :



L'étape ultime correspondant à la formation d'oxygène ne se produit pas, puisque l'action de l'oxygène conduit à l'oxydation du solvant. Il est néanmoins commode d'attribuer une valeur au potentiel normal hypothétique du couple O^{2-}/O_2 .

Potentiel normal du couple O^{2-}/O_2 .

Sa valeur peut être calculée à partir de déterminations expérimentales. Considérons en effet la réaction de formation d'un oxyde métallique à partir du métal et d'oxygène :



A la température d'expérience, la variation d'enthalpie libre standard $\Delta G^*(\text{MO})$ de cette réaction est reliée aux potentiels normaux thermodynamiques $E^*(\text{O}_2)$ et $E^*(\text{MO})$ des couples O_2/O^{2-} et M/MO par la relation :

$$\Delta G^*(\text{MO}) = -2F (E^*(\text{O}_2) - E^*(\text{MO}))$$

Ces potentiels normaux thermodynamiques sont en fait les mêmes que les potentiels normaux utilisés pour l'étude des solutions puisque les corps étant à l'état solide ou gazeux, les états de référence

choisis dans les deux cas sont les mêmes.

Il suffit donc de connaître le potentiel normal $E^\circ(\text{MO})$ d'un couple oxydo-réducteur faisant intervenir un métal et son oxyde pour en déduire par le calcul celui du couple O_2/O^{2-} . L'étude effectuée par GORET sur le nickel⁽⁷⁾ nous a fourni ce renseignement. Il a en effet déterminé le potentiel normal, par rapport à l'électrode normale à sodium, du couple Ni/NiO .

$$E^\circ(\text{NiO}) = 0,72 \text{ V}$$

pour une concentration théorique 1 M d'ions O^{2-} en solution. La valeur $\Delta G^*(\text{NiO})$ à 500 K est calculée à partir des données des tables de constantes :

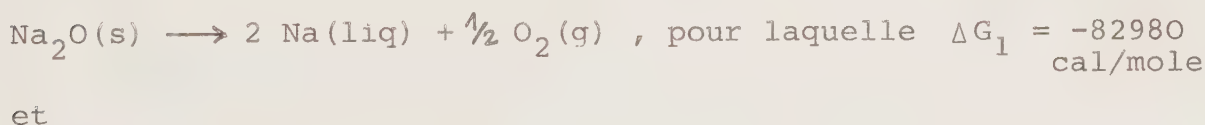
$$\Delta G^*(\text{NiO}) = -46,13 \text{ Kcal/mole}$$

Celle de $E^\circ(\text{O}_2)$ s'en déduit :

$$E^\circ(\text{O}_2) = 1,72 \text{ V pour } P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm et } [\text{O}^{2-}] = 1 \text{ M}$$

Limite inférieure de l'échelle de potentiel.

Nous effectuons maintenant un changement d'origine en prenant le potentiel $E^\circ(\text{O}_2)$ comme potentiel origine : la limite inférieure expérimentale du potentiel accessible est donc de $-1,72 \text{ V}$ par rapport à cette nouvelle référence. Elle peut être recalculée à partir des données thermodynamiques, en considérant les deux réactions de formation



Le problème est de savoir laquelle de ces deux réactions limite effectivement le domaine de potentiel accessible. Expérimentalement, il s'avère que la réduction du solvant conduit à la formati

d'un alliage de sodium et de potassium, partiellement soluble.

D'après les travaux de BERDICHEVSKII et MORACHEVSKII⁽¹⁰⁾, qui ont étudié l'équilibre $\text{Na} + \text{KOH} \rightleftharpoons \text{NaOH} + \text{K}$, pour une composition de la phase saline égale à la nôtre, la constante de cet équilibre est :

$$\frac{[\text{K}]}{[\text{Na}]} \approx 1,3 \quad (\text{rapport de fractions molaires})$$

Nous supposons donc que la phase métallique déposée par réduction du solvant correspond à cette composition. La variation d'enthalpie libre de la réaction d'oxydo-réduction du solvant peut alors s'écrire :

$$\Delta G = \frac{\Delta G_2 + \Delta G_1}{2,3} = - 75 010 \text{ cal/mole}$$

La valeur du potentiel normal thermodynamique du couple $\text{Na}, \text{K}/\text{Na}^+, \text{K}^+$ par rapport au potentiel $E^\circ (\text{O}_2)$ s'en déduit :

$$E^* (\text{Na}, \text{K}) = - 1,63 \text{ V}$$

Ce potentiel correspond à une activité de l'alliage égale à l'unité. Il est malheureusement impossible de le comparer au potentiel normal expérimental (correspondant à une concentration hypothétique de $\text{Na} + \text{K}$ égale à 1 M), car il serait nécessaire de connaître la valeur de la solubilité de l'alliage dans la solution, solubilité qui n'a jamais été mesurée.

3. Comportement des espèces dissoutes en solution.

A) échelle de potentiel.

a) couples du type M/MO_x et MO_x/MO_y .

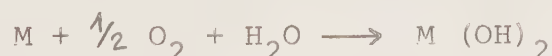
De manière analogue à celle que nous venons d'utiliser pour calculer la valeur "thermodynamique" de la limite inférieure de potentiel accessible dans le solvant, nous pouvons calculer le potentiel normal de tout couple M/MO_x et

MO_x/MO_y . Les valeurs des enthalpies libres standard de formation des différents oxydes données dans le tableau I sont relatives à un échange de deux électrons - c'est-à-dire pour une réaction mettant en jeu une demi-mole d'oxygène - et sous une pression P_{O_2} égale à une atmosphère. Les valeurs de potentiels normaux² sont données par rapport au potentiel de l'électrode normale à sodium, pour une solution d'ions O^{2-} à la concentration hypothétique 1 M.

Ces valeurs sont des valeurs directement utilisables puisque ce sont les potentiels normaux habituels. Elles ne nécessitent en effet aucune hypothèse sur le comportement des espèces en solution (sauf dans le cas où les métaux sont solubles) puisque leurs activités sont dans tous les cas égales à l'unité. Un grand nombre de cations, tels le lithium, les alcalino-terreux et les cations formant des complexes oxyde très stables, possèdent des potentiels négatifs, impliquant donc la réduction du solvant. Cette propriété a été mise en évidence expérimentalement pour la quasi-totalité de ces éléments.

b) couples du type M/M^{n+} .

Ainsi que nous l'avons exposé au paragraphe II, les potentiels normaux des couples oxydo-réducteurs du type M/M^{n+} se calculent, en supposant un comportement idéal en solution, à l'aide des réactions de formation de l'hydroxyde, à partir du métal, d'eau et d'oxygène. Pour un couple M/M^{2+} , par exemple, on utilise la réaction :



La variation d'enthalpie libre de cette réaction est reliée à la différence entre le potentiel normal cherché et celui d'oxydation des ions HO^- en H_2O et O_2 , $E^*(HO^-)$. Afin de permettre la comparaison avec les potentiels normaux expérimentaux, mesurés par rapport à l'électrode normale à sodium, il est nécessaire de calculer $E^*(HO^-)$ par rapport à cette même référence.

TABLEAU I

Valeurs d'enthalpie libre standard de formation d'oxydes,
et de potentiels normaux de couples M/MO_x et MO_x/MO_y

Couple	ΔG (cal/ $\frac{1}{2}O_2$) $P_{O_2} = 1$ atm	E° Volt (/ E.N.S.)
Al/ Al_2O_3	-120592	-0,90
Au/ Au_2O_3	+ 10476	+1,99
Ba/BaO	-121665	-0,92
Be/BeO	-131345	-1,13
Bi/BiO	- 38916	+0,88
Ca/CaO	-138237	-1,28
Cd/CdO	- 50354	+0,63
Co/CoO	- 47964	+0,68
Cr/ Cr_2O_3	- 80064	-0,02
Cu/ Cu_2O	- 31437	+1,04
Cu_2O/CuO	- 21641	+1,25
Fe/FeO	- 55474	+0,52
FeO/ Fe_3O_4	- 60475	+0,41
Fe/ Fe_3O_4	- 56724	+0,49
Fe_3O_4/Fe_2O_3	- 30790	+0,86
$H_2(g)/H_2O(g)$	- 52367	+0,59
Hg/ Hg_2O	- 6976	+1,57
Hg_2O/HgO	10714	+1,49
K(l)/ K_2O	- 68872	+0,23
Li(l)/ Li_2O	-127682	-1,05
Mg/MgO	-130858	-1,12
Mn/MnO	- 83178	-0,08

$\text{MnO}/\text{Mn}_3\text{O}_4$	- 39362	+0,87
$\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Mn}_2\text{O}_3$	- 16537	+1,36
$\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$	- 6688	+1,58
$\text{Na}(1)/\text{Na}_2\text{O}$	- 82980	-0,08
Ni/NiO	- 46136	+0,72
Pb/PbO	- 40500	+0,84
$\text{PbO}/\text{Pb}_3\text{O}_4$	- 7258	+1,56
$\text{Pb}_3\text{O}_4/\text{PbO}_2$	+ 599	+1,73
$\text{Sb}/\text{Sb}_2\text{O}_3$	- 45550	+0,63
Si/SiO_2	- 94056	-0,31
Sn/SnO	- 56730	+0,49
SnO/SnO_2	- 57714	+0,47
Sr/SrO	-129197	-1,08
Ti/TiO_2	-101714	-0,48
U/UO_2	-119070	-0,86
Zn/ZnO	-71274	+0,18
Zr/ZrO_2	-119231	-0,86

La réaction d'oxydation s'écrit :



et le potentiel a pour valeur :

$$E = E^*(\text{HO}^-) + 0,050 \log P_{\text{H}_2\text{O}} + 0,025 \log P_{\text{O}_2}$$

En comparant cette expression à celle obtenue pour la réaction :



pour laquelle :

$$E = 1,72\text{V} + 0,025 \log P_{\text{O}_2} - 0,050 \log [\text{O}^{2-}]$$

on obtient, sous la même pression partielle d'oxygène :

$$E^*(\text{HO}^-) - 1,72\text{V} = -0,050 \log P_{\text{H}_2\text{O}} [\text{O}^{2-}]$$

Compte tenu de la valeur :

$$\log P_{\text{H}_2\text{O}} [\text{O}^{2-}] = -14,6$$

on en déduit :

$$E^*(\text{HO}^-) = 1,72 + 0,73 = 2,45 \text{ V}$$

Les valeurs obtenues sont représentées dans le tableau II. Les valeurs de variations d'enthalpie libre sont toutes calculées pour un échange de deux électrons. Faute de données thermodynamiques suffisantes, nous avons utilisé, dans beaucoup de cas, la formule simplifiée :

$$\Delta G_{500} = \Delta H_{298} - 500 \Delta S_{298}$$

en négligeant les chaleurs de fusion, essentiellement dans

TABLEAU II

Valeurs d'enthalpie libre standard de formation d'hydroxydes
et de potentiels normaux de couples M/M^{n+} (à 500 K).

Couple	$\Delta G(\text{cal})$ ($\frac{1}{2}O_2$, H_2O)	E° Volt ($\div$ E.N.S.)
Al/Al(OH) ₃	-114205	-0,07
Au/Au(OH) ₃	+ 13074	+2,69
Ba/Ba(OH) ₂	-136935	-0,58
Be/Be(OH) ₂	-129695	-0,42
Ca/Ca(OH) ₂	-147285	-0,80
Cd/Cd(OH) ₂	- 45895	+1,40
Cu/Cu(OH) ₂	- 18985	+1,98
Cr/Cr(OH) ₃	- 76625	+0,75
Fe/Fe(OH) ₂	- 49435	+1,32
Fe/Fe(OH) ₃	- 44230	+1,45
Li/LiOH	-141971	-0,79
Mg/Mg(OH) ₂	-132035	-0,47
Mn/Mn(OH) ₂	- 79935	+0,66
Mn/Mn(OH) ₃	- 54078	+1,24
Ni/Ni(OH) ₂	- 41885	+1,48
Pb/Pb(OH) ₂	- 33135	+1,67
Sn/Sn(OH) ₂	- 51885	+1,27
Sr/Sr(OH) ₂	-140685	-0,66
Zn/Zn(OH) ₂	- 65554	+0,97

le cas où les hydroxydes se décomposent avant fusion.

Les valeurs des potentiels normaux sont données par rapport à l'électrode normale à sodium. Ils correspondent à une concentration 1 M de l'ion métallique en solution, et ont été calculés en utilisant la fraction ionique, la molarité du mélange étant de 40 moles/l.

B. Echelle d'acidité.

Les constantes d'acidité des ions en solution s'obtiennent (voir § 2) à partir de la variation d'enthalpie libre standard de dissociation de leurs hydroxydes en eau et oxyde. Nous avons représenté dans le tableau III les résultats obtenus. Les constantes K_d se réfèrent aux activités thermodynamiques. Les constantes K_A sont calculées pour les concentrations en mole/l et la pression d'eau en atmosphère, en supposant que les solutions obéissent au modèle de TEMKIN .

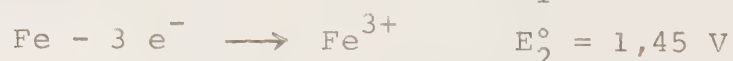
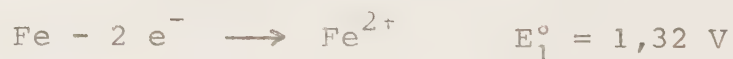
C. Exemple d'application.

A titre d'exemple d'utilisation des résultats ainsi obtenus, nous établirons le diagramme potentiel-acidité du fer.

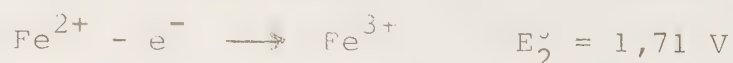
Nous considérons les trois degrés d'oxydation suivants: Fe , Fe(II) et Fe(III) . Les données nécessaires sont contenues dans les trois tableaux I , II et III .

Nous rappelons ci-dessous les réactions envisagées :

réactions d'oxydo-réduction :



de ces deux réactions nous déduisons la troisième :



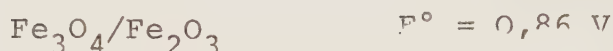
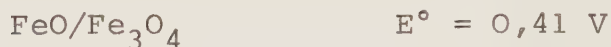
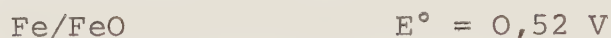
D'autre part, pour une pression partielle de vapeur d'eau au-dessus de la solution de $10^{-14,6}$ atm.,

TABLEAU III

Valeurs des variations d'enthalpie libre standard de
décomposition des hydroxydes en oxydes, et constantes
d'acidité des cations métalliques (à 500 K)

Couple	ΔG Cal/mole	$\log K_d$	$\log K_A$
$Al(OH)_3/Al_2O_3$	-19479	+8,5	+6,3
$Au(OH)_3/Au_2O_3$	- 7794	+3,4	+1,2
$Ba(OH)_2/BaO$	+15720	-6,7	-8,0
$Be(OH)_2/BeO$	- 1650	+0,7	-0,6
$Ca(OH)_2/CaO$	+ 9048	-3,95	-5,25
$Cd(OH)_2/CdO$	- 4459	+1,95	+0,65
$Cr(OH)_3/Cr_2O_3$	-10317	+4,5	+2,3
$Cu(OH)_2/CuO$	- 7553	+3,3	+2,0
$Fe(OH)_2/FeO$	- 6039	+2,65	+1,35
$Fe(OH)_3/Fe_2O_3$	-31836	+13,9	+11,7
$LiOH/Li_2O$	+14289	-6,25	-9,5
$Mg(OH)_2/MgO$	- 1177	-0,5	-1,8
$Mn(OH)_2/MnO$	- 243	+1,4	+0,1
$Mn(OH)_3/Mn_2O_3$	-35874	+15,7	+13,5
$Ni(OH)_2/NiO$	- 4251	+1,85	+0,55
$Pb(OH)_2/PbO$	- 7365	+3,2	+1,9
$Sn(OH)_2/SnO$	- 4845	+2,1	+0,8
$Sr(OH)_2/SrO$	+11488	-5,0	-6,3
$Zn(OH)_2/ZnO$	- 5720	+2,5	+1,2

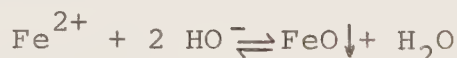
les valeurs de potentiels normaux des différents couples sont :



D'après ces valeurs, il apparaît immédiatement que la phase FeO est thermodynamiquement instable, ce qui est d'ailleurs le cas dans tous les solvants. L'oxydation du fer en milieu basique se fait donc directement à l'état d'oxyde Fe_3O_4 . Le potentiel normal de cette réaction, recalculé à partir des données ci-dessus, a pour valeur $E^\circ = 0,49 \text{ V}$.

réactions acides-bases.

Les réactions de précipitation des oxydes sont les suivantes :



$$K_A = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{Fe}^{2+}]} = 10^{1,34} \text{ atm l mol}^{-1}$$



$$K_A = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^3}{[\text{Fe}^{3+}]^2} = 10^{11,7} \text{ atm}^3 \text{ l}^2 \text{ mol}^{-2}$$

Le diagramme potentiel-acidité obtenu à l'aide de ces valeurs est représenté sur la figure 5.

Le fer s'oxyde selon deux schémas :



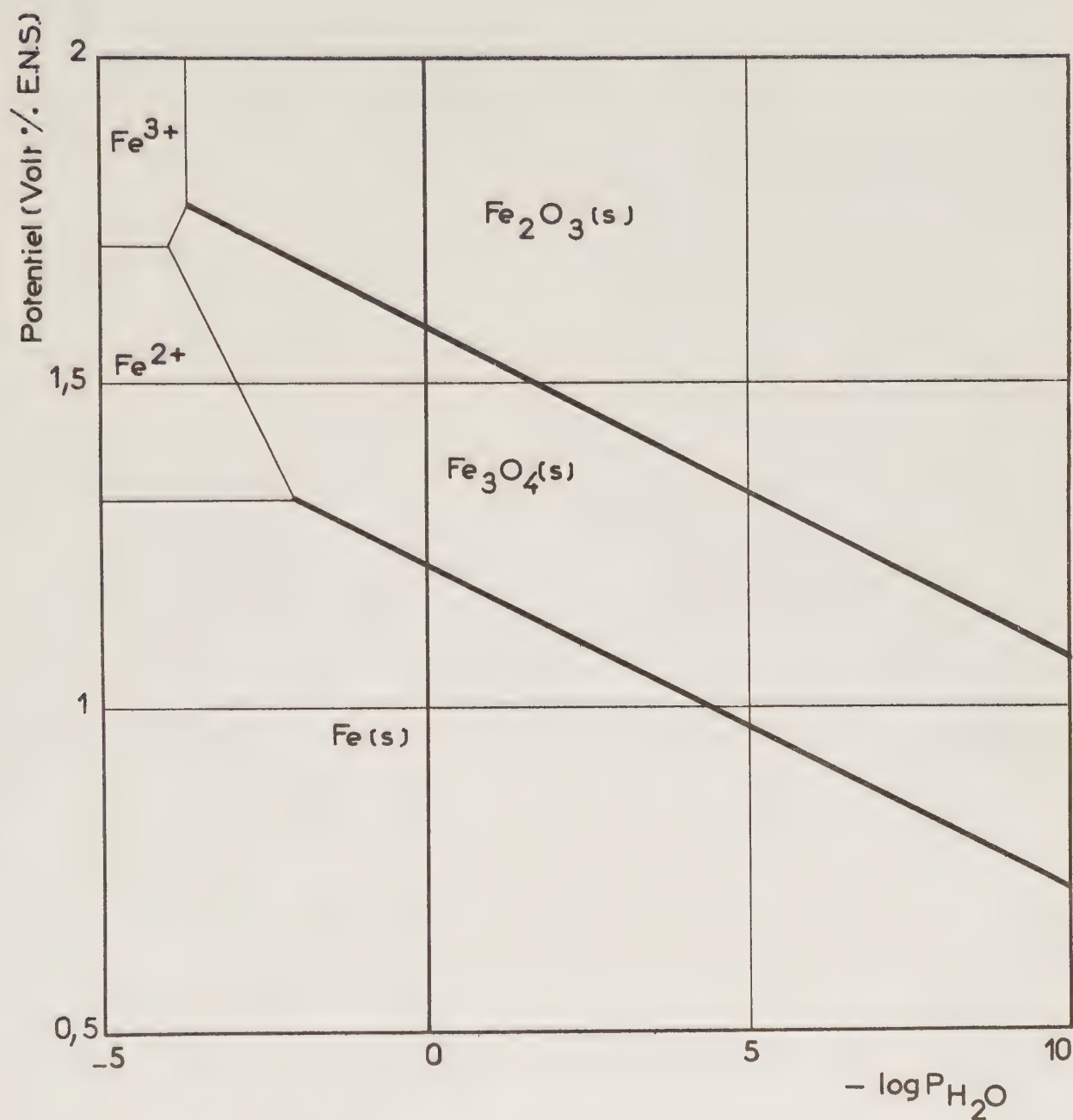


Fig. 5. Diagramme potentiel-acidité du fer dans l'eutectique NaOH + KOH fondu (à 227 °C) ; calculé à l'aide des données thermodynamiques.



$$E^\circ = 1,22\text{V} + 0,050 \log P_{\text{H}_2\text{O}}$$

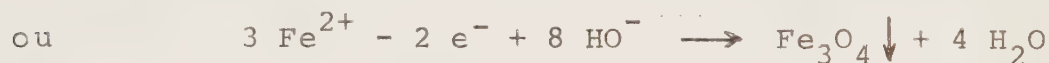
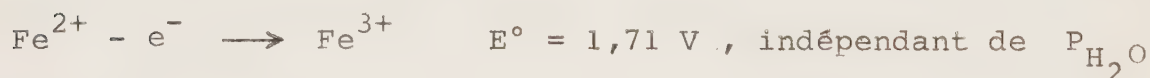
La phase FeO étant instable, la déshydratation d'une solution de Fe^{2+} s'accompagne d'une réaction de dismutation :



pour laquelle la constante d'équilibre, calculée à partir des valeurs de potentiel, a pour valeur :

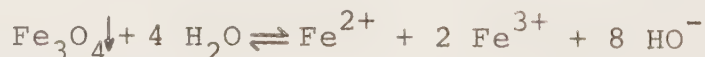
$$K = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^4}{[\text{Fe}^{2+}]^4} = 10^8 \text{ atm}^4 \text{ l}^4 \text{ mol}^{-4}$$

L'oxydation du fer(II) se fait également selon deux processus, dont l'un dépend de la pression partielle d'eau :



$$E^\circ = 0,92\text{V} + 0,200 \log P_{\text{H}_2\text{O}}$$

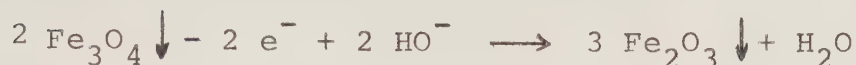
Sil'on impose au-dessus de la solution une pression partielle d'eau suffisamment importante, Fe_3O_4 se dissout sous forme d'un mélange de Fe^{2+} et Fe^{3+} :



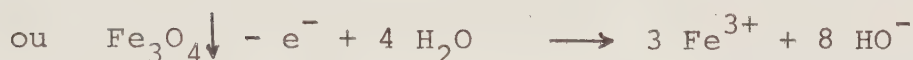
la constante de cet équilibre étant :

$$K = \frac{[\text{Fe}^{2+}] [\text{Fe}^{3+}]^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}^4} = 10^{-15,8} \text{ mol}^3 \text{ l}^{-3} \text{ atm}^{-4}$$

L'oxyde Fe_3O_4 peut également s'oxyder selon deux processus :



$$E^\circ = 1,59 \text{ V} + 0,050 \log P_{\text{H}_2\text{O}}$$



$$E^\circ = 3,29 \text{ V} - 0,400 \log P_{\text{H}_2\text{O}}$$

Du point de vue pratique, il est évident, d'après l'allure de ce diagramme, que la dissolution de Fe_2O_3 n'est pas accessible dans le solvant, puisqu'il faudrait imposer des pressions de vapeur d'eau irréalisables. Celle de Fe_3O_4 est plus facile, mais on ne peut espérer en dissoudre qu'une faible partie. Néanmoins, ce diagramme ne donne de renseignements que sur les espèces envisagées. Or il a été montré que dans les hydroxydes fondus le fer(III) et (II) existe sous forme de ferrate et ferrite, et qu'en fait les oxydes Fe_2O_3 et Fe_3O_4 se dissolvent par formation de complexes oxyde supérieurs. Il serait vraisemblablement possible de construire un diagramme plus complet si l'on possédait des valeurs sur les propriétés thermodynamiques de ces composés.

IV. COMPARAISON AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Nous avons comparé les résultats obtenus par le calcul avec ceux déterminés soit par GORET⁽¹⁹⁾, soit par nous-mêmes⁽²⁰⁾. Les figures 6 et 7 représentent les échelles de potentiels normaux d'oxydo-réduction et de constantes d'acidité calculées à l'aide de données thermodynamiques, et celles obtenues expérimentalement. Nous avons recalculé, à partir des résultats de GORET, les valeurs des potentiels normaux des couples inobservables dans le solvant, en utilisant

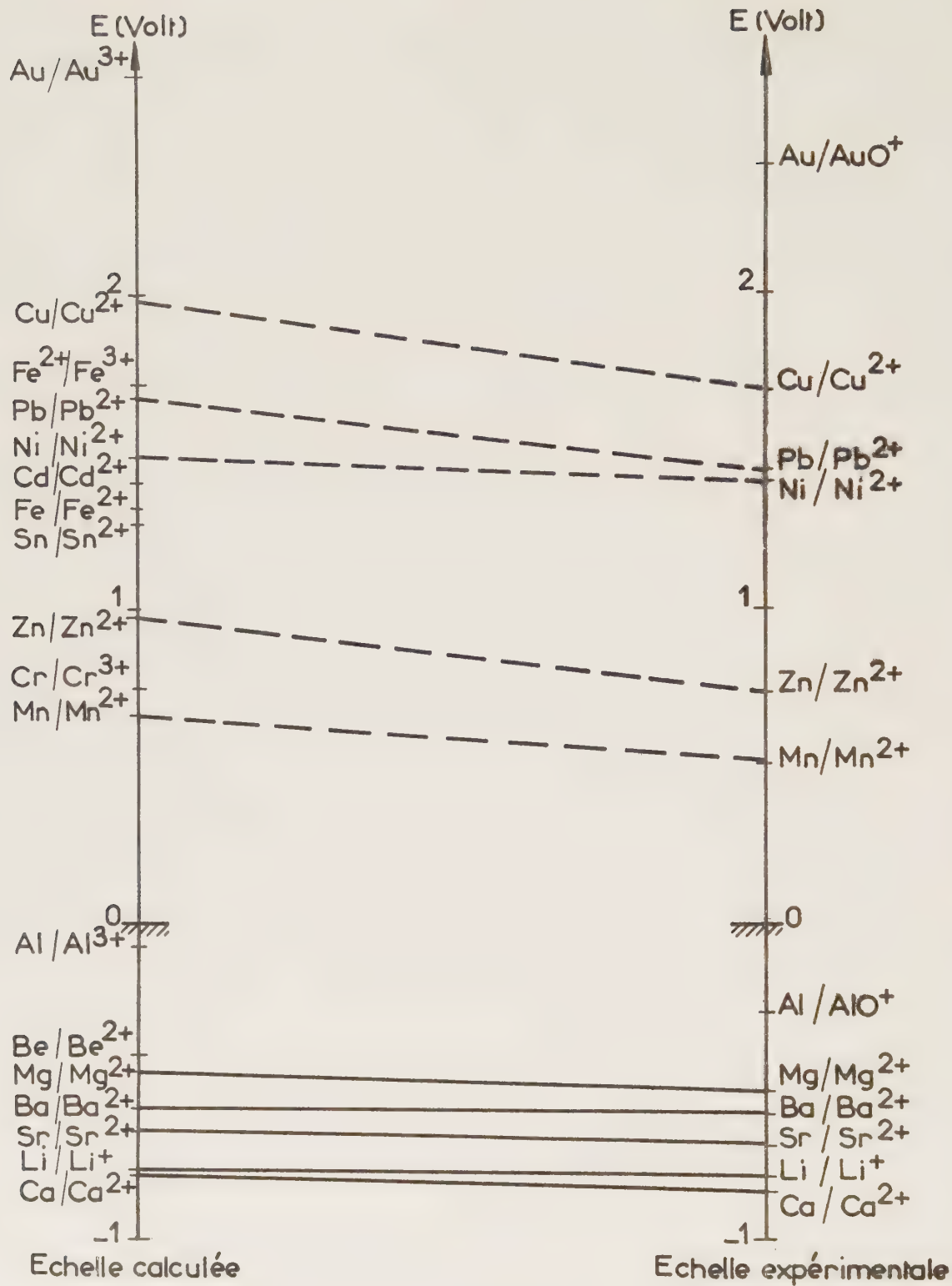


Fig. 6. Comparaison des échelles de potentiels normaux calculés et expérimentaux.

les valeurs expérimentales des constantes d'acidité et les potentiels des couples métal/oxyde métallique calculés. L'ensemble des valeurs expérimentales de potentiels normaux et de constantes d'acidité figurent dans les tableaux IV et V ci-dessous.

TABLEAU IV

Potentiels normaux

Couple	E° (V)
Al/ AlO^+	-0,275
Au/ AuO^+	+2,40
Ba/ Ba^{2+}	-0,60
Ca/ Ca^{2+}	-0,855
Cu/ Cu^{2+}	+1,69
Li/ Li^+	-0,80
Mg/ Mg^{2+}	-0,53
Mn/ Mn^{2+}	+0,51
Ni/ Ni^{2+}	+1,40
Pb/ Pb^{2+}	+1,44
Sr/ Sr^{2+}	-0,705
Zn/ Zn^{2+}	+0,73

TABLEAU V

Constantes d'acidité

Couple	$\log K_A$
$\text{AlO}^+/\text{Al}_2\text{O}_3$	+3
$\text{AuO}^+/\text{Au}_2\text{O}_3$	+3
$\text{Ba}^{2+}/\text{BaO}$	-5,1
$\text{Ca}^{2+}/\text{CaO}$	-3
$\text{Cu}^{2+}/\text{CuO}$	-0,7
$\text{Li}^+/\text{Li}_2\text{O}$	-6,5
$\text{Mg}^{2+}/\text{MgO}$	+0,3
$\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}$	+0,2
$\text{Ni}^{2+}/\text{NiO}$	+3
$\text{Pb}^{2+}/\text{PbO}$	+0,4
$\text{Sr}^{2+}/\text{SrO}$	-4
$\text{Zn}^{2+}/\text{ZnO}$	-0,5

Il ressort de ces deux figures que l'analogie entre les valeurs déterminées expérimentalement et celles obtenues par le calcul est très grande pour le lithium et les alcalino-terreux. Le plus grand écart de potentiel qui est de 60 mV, est observé dans le cas du magnésium. C'est l'ordre de grandeur de la précision obtenue sur les déterminations expérimentales. De même en ce qui concerne les valeurs de $\log K_A$, pour lesquelles

la différence est de l'ordre d'une unité au maximum, valeur peu supérieure à l'imprécision des mesures expérimentales. Il est à noter que cette différence décroît pour la série des alcalino-terreux du magnésium au baryum. Il faut sans doute voir là l'influence du rayon ionique du cation, celui possédant le plus grand rayon étant vraisemblablement le moins solvaté.

Par contre, les valeurs obtenues pour les autres éléments ne donnent pas lieu à une correspondance aussi bonne, ce qui est vraisemblablement dû à l'influence de la solvatation. Lorsque les cations étudiés possèdent une certaine affinité pour les ions HO^- du solvant, il s'établit de véritables liaisons covalentes. Les forces s'exerçant au sein du solvant ne correspondent alors plus à des interactions purement électrostatiques et le modèle de TEMKIN ne s'applique plus, puisque les cations insérés dans le réseau ne possèdent pas les mêmes propriétés que ceux qui le constituent; le coefficient d'activité s'écarte alors notablement de l'unité, et des grandeurs d'excès doivent être ajoutées aux calculs thermodynamiques. Il est néanmoins remarquable que le pouvoir oxydant des cations prévu par le calcul augmente dans le même ordre que celui observé expérimentalement. Les réactions d'oxydo-réduction peuvent donc être envisagées uniquement par le calcul.

Cas particulier : mesure indirecte de la valeur du coefficient de la loi de HENRY appliquée aux solutions d'eau.

C'est un cas particulier de comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus par le calcul.

Le coefficient de HENRY pour les solutions d'eau peut être déterminé en effet à partir des valeurs expérimentales et calculées de la variation d'enthalpie libre de la réaction d'oxydo-réduction :



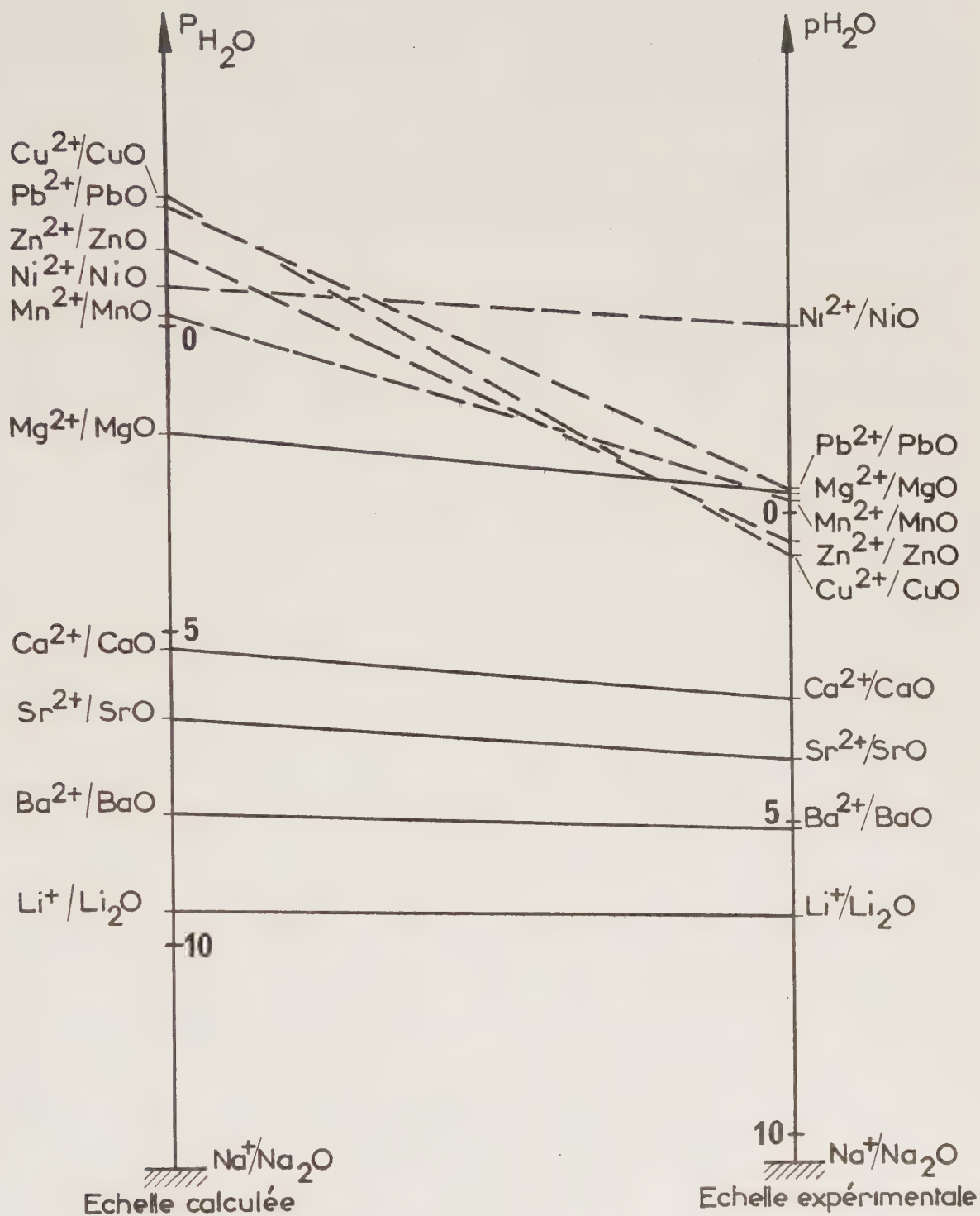


Fig. 7. Comparaison des échelles d'acidité expérimentale et calculée.

Pour la valeur expérimentale, nous prendrons comme état de référence pour l'eau et l'hydrogène, la solution infiniment diluée, et pour l'oxygène la solution saturée sous la pression d'une atmosphère.

Dans ces conditions :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[H_2O]}{[H_2] P_{O_2}^{1/2}}$$

La variation d'enthalpie libre calculée fait intervenir, quant à elle, uniquement les pressions partielles (état de référence : le corps pur) .

Sa valeur est donc :

$$\Delta G^* = \Delta G_O^* + RT \ln \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} P_{O_2}}$$

Les deux valeurs ΔG et ΔG^* sont différentes lorsque les constituants sont dans leur état standard. Par contre, lorsque la solution est saturée d'eau et d'hydrogène sous la pression d'une atmosphère, elles sont égales :

$$\Delta G = \Delta G^*$$

Dans ces conditions, nous pouvons écrire :

$$\Delta G_O^* - \Delta G^\circ = RT \ln \frac{[H_2O]}{P_{H_2O}} \frac{P_{H_2}}{[H_2]} \quad (4)$$

Il est nécessaire de connaître ΔG_O^* , ΔG° et la relation liant $[H_2]$ à P_{H_2} pour en déduire le coefficient qui nous intéresse.

La valeur ΔG_O^* a déjà été déterminée (voir tableau I) et correspond à une différence de potentiel de 1,13 V .

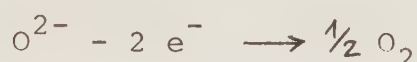
Afin d'explicitier la valeur ΔG° , décomposons la réaction (1) en deux demi-réactions:



ΔG° est reliée à la différence des potentiels normaux de ces deux réactions. Celui de la réaction (3) a pour valeur 0,78 V par rapport à l'électrode normale à sodium. Nous pouvons calculer celui de la réaction (2). Le potentiel de cette réaction s'écrit :

$$E = E_2^\circ + 0,050 \log P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} \left[\text{H}_2\text{O} \right]$$

Il est relié à celui de la réaction d'oxydation :



pour lequel nous avons vu que :

$$E = 1,72 \text{ V} + 0,050 \log \frac{P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}}{\left[\text{O}^{2-} \right]}$$

Compte tenu du produit de dissociation des ions hydroxyde :

$$\left[\text{H}_2\text{O} \right] \left[\text{O}^{2-} \right] = 10^{-11,5} \text{ mol}^2 \text{l}^{-2}$$

le potentiel E_2° prend la valeur : $E_2^\circ = 2,295 \text{ V}$ (par rapport à l'E.N.S.)

Nous en déduisons la valeur de ΔG° :

$$- \frac{\Delta G^\circ}{nF} = 1,515 \text{ V}$$

On tire immédiatement de la relation (4) :

$$\log \frac{\left[\text{H}_2\text{O} \right]}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{P_{\text{H}_2}}{\left[\text{H}_2 \right]} = 7,7$$

Il suffit donc de connaître la relation liant la pression partielle d'hydrogène à sa concentration en solution pour en déduire

le coefficient de la loi de HENRY appliquée à l'eau.

Nous avons déterminé la solubilité de l'hydrogène en milieu très acide sous la pression d'une atmosphère. A cette fin, nous avons utilisé la méthode de VOGEL et SMITH⁽²¹⁾ (voir annexe expérimentale) consistant à oxyder, à potentiel constant, à une électrode de platine platiné, l'hydrogène en solution saturée. La concentration de l'hydrogène en solution diminue, jusqu'à ce qu'un régime d'équilibre soit atteint entre la vitesse de disparition (proportionnelle à l'intensité d'électrolyse) et celle de fixation. De la variation de l'intensité du courant d'électrolyse en fonction du temps nous déduisons la concentration d'hydrogène à saturation sous la pression d'une atmosphère :

$$C_O = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ mole/l}$$

La relation liant P_{H_2} à $[H_2]$ est donc de la forme :

$$P_{H_2} = 10^{4,65} [H_2]$$

Cette relation vérifie les travaux de GORET⁽²²⁾, qui avait observé la faible solubilité de l'hydrogène dans les hydroxydes fondus, et sa facile disparition par un simple barbotage d'azote. Cette valeur est également comparable à celle déterminée par VOGEL et coll.⁽²³⁾ par une autre méthode dans les mélanges de potasse et d'eau à 15 %, et qui est de l'ordre de 10^{-4} M à 200 °C .

De la relation ci-dessus nous déduisons immédiatement la suivante :

$$[H_2O] \simeq 10^3 P_{H_2O}$$

Elle est pratiquement identique à celle obtenue en comparant l'étendue de l'échelle d'acidité déterminée expérimentalement

et celle calculée à partir des données thermodynamiques, et qui est :

$$[\text{H}_2\text{O}] = 10^{3,1} \text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$$

Nous avons alors fait l'hypothèse que l'échelle d'acidité accessible dans l'eutectique fondu était limitée par la précipitation de l'oxyde du cation le plus acide (Na_2O). La concordance des résultats vérifie donc cette hypothèse.

V. CONCLUSION.

Le grand inconvénient de cette méthode d'étude par le calcul des propriétés en solution est l'absence d'indications sur la nature des espèces en solution. Nous sommes en effet conduits à faire l'hypothèse que seuls existent dans la solution les cations simples et les oxydes. Or, il a été montré que nombreux sont les éléments qui existent sous forme d'anions oxygénés. Le fer(II) et (III) existe, par exemple, sous forme de ferrite et de ferrate, au moins dans un certain domaine de valeurs de $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$. Il serait théoriquement possible de déterminer le potentiel normal du système $\text{Fe}/\text{FeO}_2^{2-}$ par exemple, en considérant un schéma de dissociation du type :



Les données thermodynamiques correspondant à la formation d'un tel composé n'existent malheureusement pas dans les tables de constantes. La méconnaissance de la formation en solution de tels anions peut conduire à des résultats erronés. Certains oxydes, thermodynamiquement stables peuvent ne plus exister, à la faveur de la formation d'un anion stable du degré d'oxydation immédiatement supérieur. C'est par exemple le cas, que nous étudierons expérimentalement, de l'oxydation de Mn_2O_3 qui ne conduit pas à la formation de MnO_2 , mais directement à celle de MnO_4^{3-} .

Par contre, le calcul prend toute sa valeur pour la détermination des potentiels normaux des couples métaux/oxydes métalliques ou oxyde 1/oxyde 2. Dans

ce cas, en effet, les activités sont égales à l'unité, et les valeurs de potentiel rejoignent celles utilisées pour l'étude des solutions. De plus, cette méthode complète même les déterminations expérimentales, car l'électrochimie par exemple est d'une exploitation délicate lorsque les espèces ne sont pas dissoutes en solution. Elle permet également de s'affranchir de certaines mesures concernant les constantes d'acidité des cations. Il suffit en effet de déterminer le potentiel normal E_1° de la réaction :



qui est une mesure facile à réaliser à l'aide des méthodes électrochimiques, et de comparer ce potentiel au potentiel normal calculé E_2° du couple M/M_2O_n (à $pO^{2-} = 0$). La constante de l'équilibre :



est la constante d'acidité K_A :

$$K_A = \frac{[H_2O]^n}{[M^{n+}]}$$

et l'on a la relation :

$$E_1^\circ - E_2^\circ = \frac{RT}{nF} \ln \frac{K_A}{K_i}$$

C'est sous cette forme que nous avons employé les calculs thermodynamiques pour l'établissement expérimental des diagrammes potentiel-acidité des éléments étudiés.

CHAPITRE III

DIAGRAMME POTENTIEL-ACIDITE DU MERCURE

Une seule étude, très ancienne, traite du comportement du mercure dans les hydroxydes alcalins fondus : MEUNIER⁽²⁴⁾ a observé en effet la dissolution de l'oxyde HgO dans la potasse fondue, en donnant un composé, de couleur violacée, auquel il a attribué la formule $2 \text{HgO}, \text{KO}$; l'oxydation du mercure par l'oxygène de l'air conduit à la formation du même composé soluble.

L'étude du comportement de cet élément nous a permis de vérifier la validité des déterminations de constantes d'acidité grâce à l'utilisation des données thermodynamiques. En effet, la constante d'acidité de l'oxyde mercurique est assez grande pour qu'elle puisse être déterminée expérimentalement avec suffisamment de précision. Nous avons ainsi pu la comparer à celle calculée.

I. ETUDE EN MILIEU ACIDE.

Le milieu acide considéré est celui obtenu en fondant la soude et la potasse du commerce sans aucune déshydratation. La solution contient alors de l'eau à la concentration 7 à 8 M .

Le mercure au degré d'oxydation II, introduit sous forme de chlorure ou d'oxyde, se dissout en donnant une solution incolore.

1. Courbes voltampérométriques.

Nous avons déterminé la courbe intensité-potentiel de cette solution, à une électrode de

platine tournante, afin d'assurer le régime de diffusion stationnaire. La courbe ainsi obtenue est représentée sur la figure 8. Il n'y apparaît qu'une seule vague de réduction. En revenant ensuite vers les potentiels oxydants, un courant de ré-oxydation prend naissance. La présence de cette seule vague et d'un pic de redissolution implique l'existence en solution d'un seul état d'oxydation de l'élément.

Cette conclusion est confirmée par l'introduction de calomel, qui provoque l'apparition d'un fin précipité noirâtre, la solution étant elle-même incolore. La courbe voltampérométrique, tracée dans les mêmes conditions, est en tous points semblable à celle de la figure 3. La formation de gouttelettes de mercure s'explique par la dismutation du mercure(I) selon la réaction :



La courbe de réduction observée est donc caractéristique de la réaction électrochimique :



Si le système électrochimique est réversible, et le régime de diffusion stationnaire, cette courbe peut être représentée par une équation de la forme :

$$E = E^\circ + 0,050 \log(i_d - i)$$

i_d représentant le courant-limite de diffusion des ions Hg^{II} et E° étant le potentiel normal du système $\text{Hg}^{\text{II}}/\text{Hg}$. La relation obtenue en portant E en fonction de $\log(i_d - i)$ est effectivement linéaire, la pente de la droite étant égale à 0,050 (fig 9). On peut remarquer que, l'électrode de platine se recouvrant de mercure au cours du tracé de la courbe de réduction de $\text{Hg}^{(\text{II})}$, une légère surtension du mur de réduction de l'eau (présente à grande concentration) apparaît (fig 8). Ce phénomène est confirmé par le tracé de la courbe intensité-potentiel

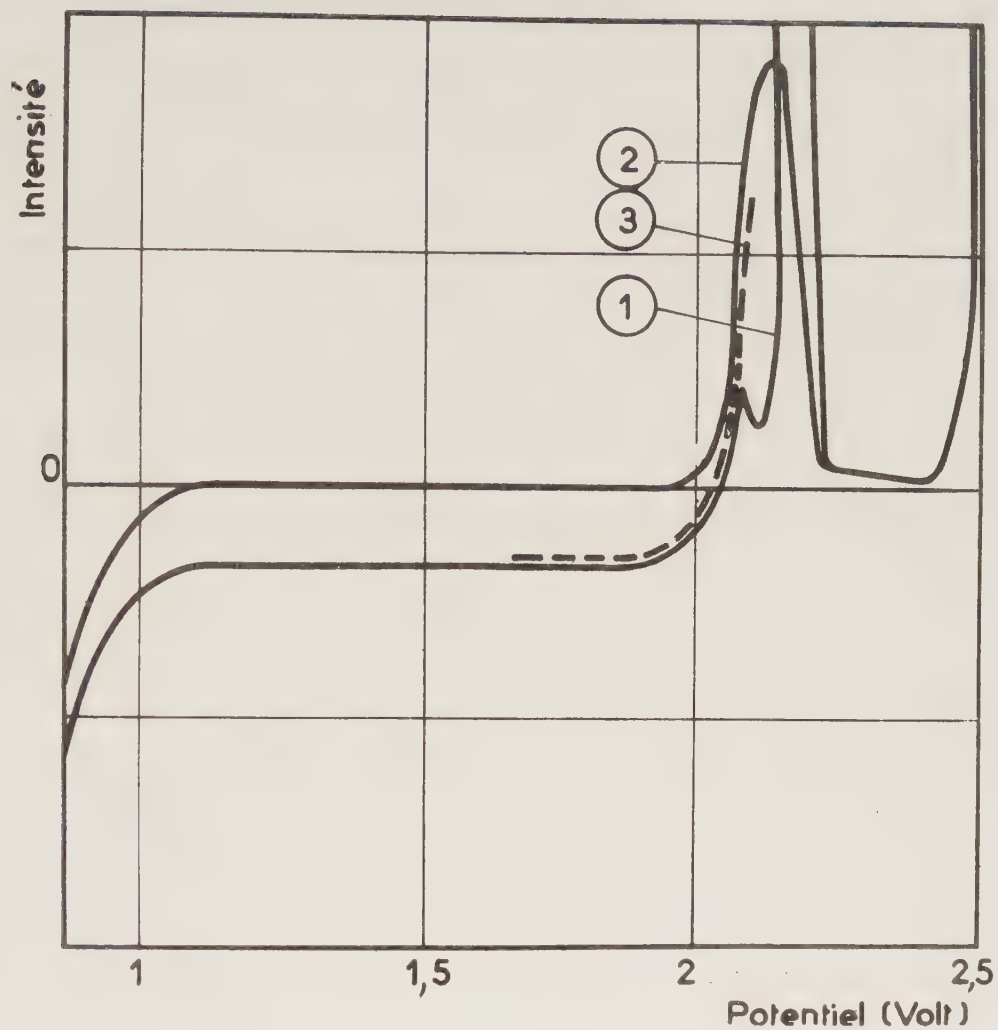


Fig. 8. Courbes voltampérométriques obtenues dans un eutectique très acide.

1. A une électrode de platine plongeant dans une solution de Hg^{II} .
2. Oxydation d'une électrode de mercure.
3. A une électrode de carbone vitreux plongeant dans une solution de Hg^{II} .

à une électrode de mercure stationnaire (courbe 2) .

La redissolution anodique du mercure déposé sur l'électrode de platine lors de la réduction des ions mercuriques donne naissance à deux pics. Le premier est dû à l'oxydation du mince film de mercure déposé à la surface de l'électrode tandis que le second est vraisemblablement dû à la ré-oxydation du mercure ayant pu diffuser dans le platine en y formant un alliage. Une seconde oxydation de l'électrode provoque de nouveau l'apparition de ce pic de courant, de plus faible intensité, mettant en évidence la diffusion profonde du mercure dans le platine.

Ce fait est confirmé par le tracé de la courbe voltampérométrique à une électrode de carbone vitreux (courbe 3) . La courbe de réduction du mercure(II) est sensiblement identique à celle obtenue sur platine, mais la ré-oxydation du mercure déposé ne donne lieu qu'à un seul pic de courant; ce dernier correspond bien à l'oxydation d'une électrode de mercure (courbe 2) , ainsi qu'au premier pic de la courbe 1 .

Le même genre de phénomène de formation d'alliage avec le platine a déjà été observé lors de la détermination de polarogrammes de l'antimoine et du bismuth sur électrode de platine dans les chlorures alcalins fondus⁽²⁵⁾ .

Il est enfin à noter que l'oxydation d'une électrode de mercure stationnaire conduit à une courbe intensité-potentiel présentant un pic de courant anodique. Ce fait suggère qu'il apparaît un composé peu soluble du mercure(II), vraisemblablement de l'oxyde, protégeant la surface du mercure d'une oxydation très intense. En revenant vers les potentiels réducteurs après l'obtention de ce pic, la réduction de la pellicule d'oxyde fait apparaître un pic de courant cathodique correspondant au premier.

2. Solubilité du mercure(II) .

Le mercure(II) introduit ne présente qu'une solubilité assez faible. En effet, lorsque l'addition devient suffisamment importante, il coexiste au fond de

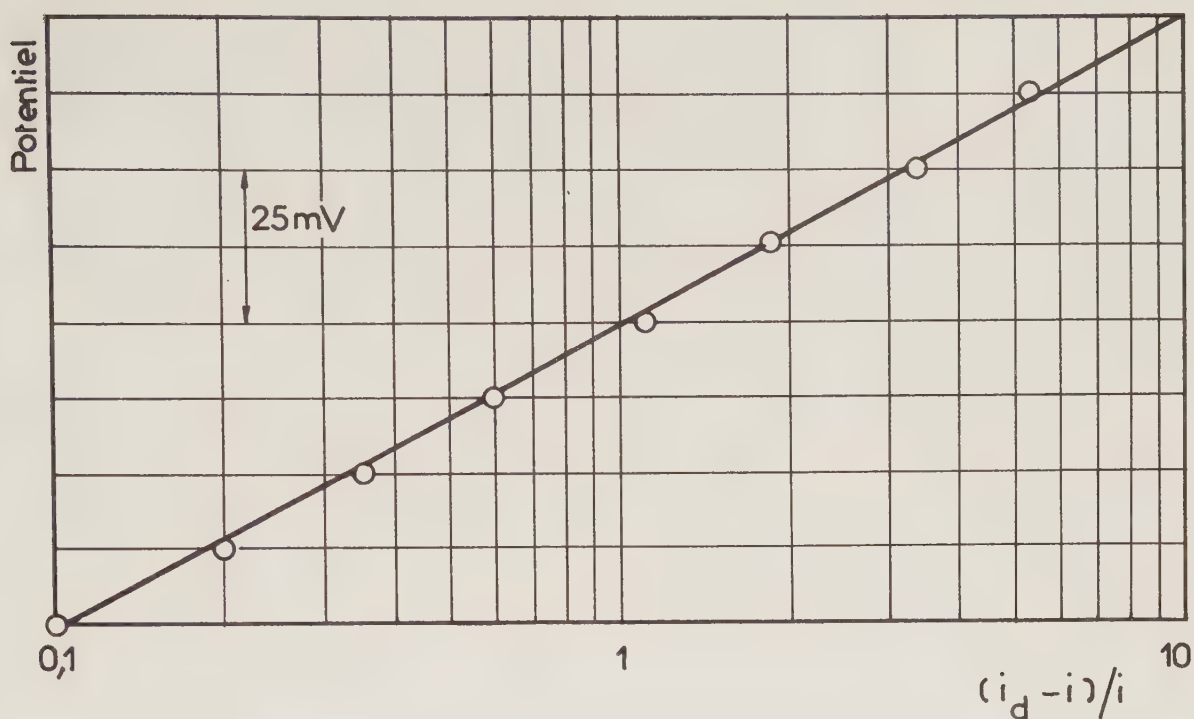


Fig. 9. Vérification de l'équation théorique de la courbe voltampérométrique de réduction des ions mercurate.

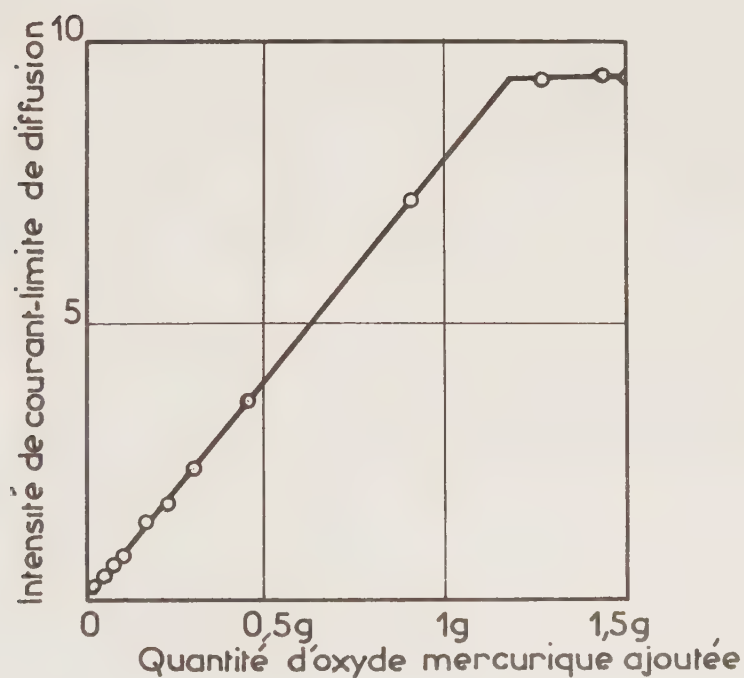


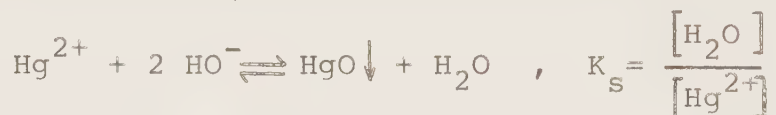
Fig. 10. Variation de l'intensité du courant-limite de diffusion de Hg^{II} en solution au cours de l'addition d'oxyde mercurique à l'eutectique contenant H_2O à la concentration 8 M (volume de la solution: 45 ml).

la solution un précipité orange d'oxyde mercurique.

La solubilité a été déterminée par ampérométrie, c'est-à-dire en mesurant à une micro-électrode tournante de platine l'intensité i_d du courant-limite de diffusion du mercure(II) dissous (à une acidité fixée), en fonction de la quantité de HgO ajoutée. L'intensité i_d croît avec la concentration de Hg(II) en solution, jusqu'à ce que la solubilité de HgO soit atteinte.

Nous avons représenté sur la figure 10 les résultats obtenus dans une solution très acide, c'est-à-dire pour une concentration d'eau égale à 8 M. La linéarité de la relation $i_d = f([\text{Hg}^{\text{II}}])$ est bien vérifiée, et permet de déterminer la concentration de mercure(II) dissous dans la solution saturée d'oxyde mercurique, soit $[\text{Hg}^{\text{II}}] = 0,12 \text{ M}$. Cette valeur, associée à celle de pH_2O , fournit la valeur du produit de solubilité de l'oxyde mercurique. Nous n'avons fait jusqu'à présent aucune hypothèse sur la nature exacte des espèces mercuriques en solution. Deux cas limites peuvent être envisagés :

a) la forme prédominante est celle des ions Hg^{2+} libres (solvatés par HO^-). La réaction observée correspondrait à l'équilibre de précipitation de HgO , selon:



b) la forme prédominante est celle d'un oxo-complexe anionique supérieur, HgO_2^{2-} par exemple. La réaction de dissolution correspondrait alors à l'équilibre :



On constate que la concentration de l'eau en solution influe en sens opposé sur les deux réactions : la première hypothèse implique en effet une diminution de la solubilité de l'oxyde mercurique lorsque pH_2O augmente, alors que c'est une augmentation de cette solubilité qui intervient selon la deuxième hypothèse.

Nous avons donc envisagé d'utiliser cette influence pour déterminer le forme soluble de Hg^{II} . Pour cela, nous avons préparé une solution très acide de Hg^{II} à la concentration 0,1 M — donc près de la limite de solubilité observée — puis éliminé une partie de l'eau (par chauffage à plus haute température). L'absence de formation de précipité conduit ainsi à admettre l'existence en solution du composé anionique du mercure(II). Sa formule a été déterminée lors de l'étude en milieu basique : il s'agit bien, nous le verrons plus loin, de HgO_2^{2-} .

La constante d'acidité de l'oxyde mercurique s'exprime par la relation :

$$K'_s = [\text{HgO}_2^{2-}] [\text{H}_2\text{O}]$$

Sa valeur est déterminée par celle de la concentration de l'espèce HgO_2^{2-} coexistant en présence d'oxyde mercurique et par la valeur de l'acidité initiale de la solution (on peut en effet considérer que la formation de HgO_2^{2-} à partir de HgO ne produit qu'une variation négligeable de pH_2O , étant donnée la forte concentration d'eau initiale). Nous obtenons au moyen des résultats expérimentaux décrits précédemment :

$$K'_s = 1 \text{ mol}^2 \text{l}^{-2}, \quad \text{soit } \log K'_s = 0$$

En conclusion, le cation Hg^{2+} (ou sa forme hydroxo-complexe) n'existe pratiquement pas, aussi acide que soit la solution, par suite de son caractère fortement acide — propriété très courante de cet ion dans la plupart des solvants; l'oxyde mercurique possède lui-même un caractère acide prononcé et forme un oxo-complexe anionique soluble dès les milieux très acides.

3. Potentiel normal du système $\text{Hg}/\text{Hg}^{\text{II}}$.

La variation du potentiel d'équilibre

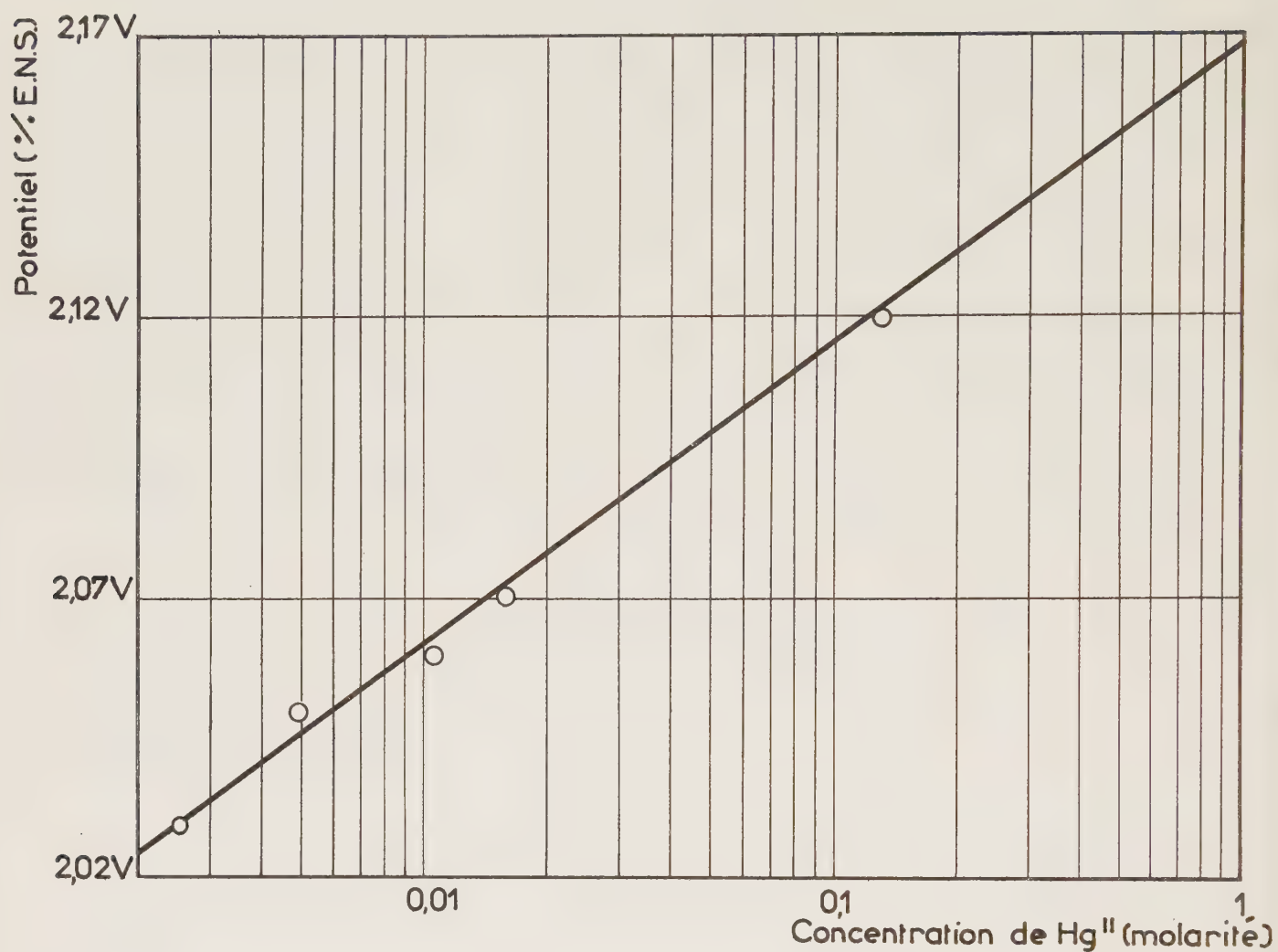


Fig. 11. Variation du potentiel d'équilibre d'une électrode de mercure plongeant dans des solutions très acides ($[H_2O] = 8 \text{ M}$) de concentration croissante d'ions mercurate HgO_2^{2-} .

d'une électrode de mercure plongeant dans des solutions contenant H_2O 8 M et des ions HgO_2^{2-} à concentration croissante, est représentée sur la figure 11. Le système oxydo-réducteur étant :



le potentiel est théoriquement de la forme :

$$E = E^\circ + \frac{2,3}{F} \frac{RT}{\log} [\text{H}_2\text{O}] + \frac{2,3}{2F} \frac{RT}{\log} [\text{HgO}_2^{2-}] \quad (1)$$

Les valeurs expérimentales, en accord avec cette relation, permettent de déterminer par extrapolation à $[\text{HgO}_2^{2-}] = 1 \text{ M}$ une valeur égale à 2,17V. On en déduit la valeur du potentiel normal E° à $\text{pH}_2\text{O}=0$ (à 0,05 V près) :

$$E^\circ = 2,09 \text{ V}$$

Remarque. La courbe de réduction de l'eau à faible concentration, qui est observable à une micro-électrode de platine, cesse de l'être lorsque cette électrode s'est trouvée recouverte de mercure par réduction préalable de Hg^{II} dissous. Ce phénomène interdit la détermination directe de la forme sous laquelle se dissout l'oxyde mercurique par mesure de la variation de la concentration d'eau lors de cette dissolution, procédé qui a pu être employé pour d'autres éléments⁽¹⁹⁾.

II. COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE EN MILIEU BASIQUE.

Les milieux basiques ont été obtenus en déshydratant préalablement le mélange eutectique fondu puis en dissolvant de l'oxyde de sodium (10^{-2} à 0,1 M).

Dans ces milieux, l'oxyde mercurique, se dissout à l'état d'oxo-complexe anionique HgO_2^{2-} . Cette espèce a été mise en évidence de trois façons différentes.

1. Oxydation chimique du mercure par l'ion peroxyde.

Puisqu'il se forme du mercure(II), la réaction consomme un ion peroxyde par atome de mercure. Nous avons constaté que la concentration des ions oxyde O^{2-} , pourtant produits par la réduction de O_2^{2-} , ne variait pas au cours de cette réaction; la courbe d'oxydation de O^{2-} à une micro-électrode tournante de nickel reste en effet sensiblement inchangée. Ce fait ne peut être expliqué qu'en admettant la combinaison des deux ions O^{2-} , formés par la réduction de O_2^{2-} , avec l'ion Hg^{2+} dû à l'oxydation de Hg, donc la formation de l'espèce oxo-complexe HgO_2^{2-} .

2. Courbes voltampérométriques.

Les courbes intensité-potentiel qui ont été obtenues à une micro-électrode de platine tournante plongeant dans une solution de Hg^{II} (et de O^{2-} 0,05 M) sont représentées fig 12. Il apparaît une vague de réduction de Hg^{II} en Hg, à des potentiels beaucoup plus réducteurs qu'en milieu très acide.

Cette vague est suivie de deux pics très distincts de courant cathodique, distants l'un de l'autre d'une centaine de millivolts. Leur position sur l'échelle de potentiel ne varie pas avec l'acidité de la solution. Les réactions électrochimiques qui les provoquent ne font donc intervenir ni ions O^{2-} ni molécules d'eau. Nous pensons qu'ils doivent être attribués à la formation d'amalgames entre le mercure recouvrant l'électrode de platine et le sodium ou le potassium, selon les deux réactions :



La quantité de mercure présente à la surface de l'électrode étant faible, la saturation des amalgames intervient très rapidement, expliquant la formation de pics.

Le mur de réduction limitant le domaine de potentiel correspond à la formation de l'alliage Na, K à la surface de l'amalgame. En revenant vers les potentiels

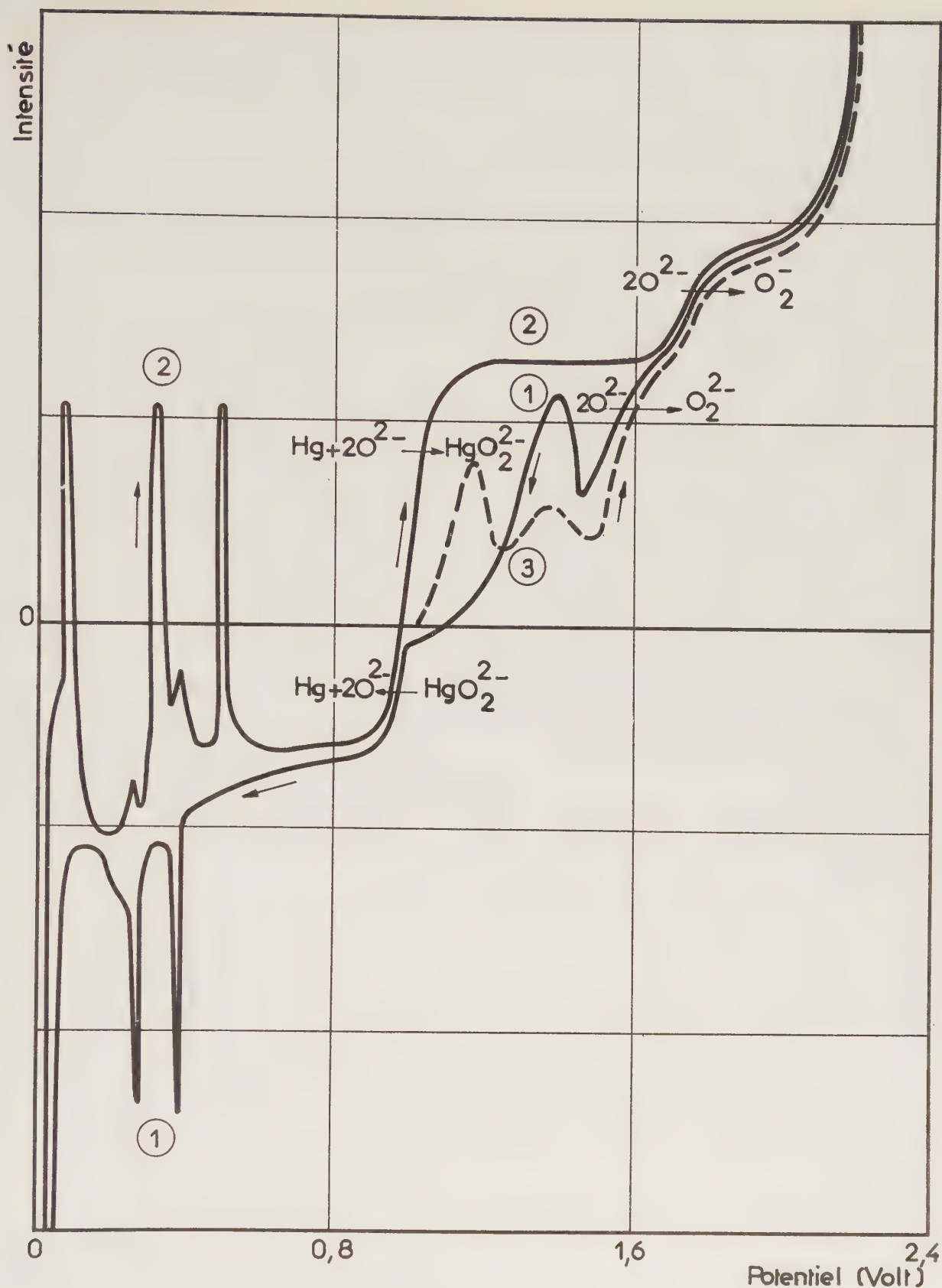


Fig. 12. Courbes intensité-potentiel obtenues à une micro-électrode de platine dans une solution basique (O_2^{2-} 0,05 M) d'ions mercurate.

1. décrite vers les potentiels décroissants: réduction des ions mercurate et formation d'amalgames alcalins.
2. décrite vers les potentiels croissants: réoxydation des amalgames alcalins, puis du mercure déposé sur l'électrode.
3. après réoxydation du mercure déposé sur l'électrode.

plus positifs, ces différents alliages sont réoxydés en faisant apparaître trois pics successifs de courant anodique. On retrouve ensuite le courant-limite de réduction de Hg^{II} dissous.

En continuant ensuite vers les potentiels plus oxydants, il apparaît alors deux vagues d'oxydation. La seconde est superposable à la seconde vague d'oxydation des ions O_2^{2-} (observée lors du balayage de potentiel dans le sens oxydation $\rightarrow$ réduction) et peut être attribuée au processus électrochimique $\text{O}_2^{2-} - e^- \rightarrow \text{O}_2^-$. La première présente la même valeur d'intensité-limite que la première vague d'oxydation de O^{2-} en O_2^{2-} (observée également lors du balayage-aller du potentiel, masquée en partie par le pic d'oxydation du platine), mais elle se développe dans le domaine de potentiel correspondant à la réduction $\text{Hg}^{\text{II}} \rightarrow \text{Hg}$. On peut donc l'attribuer à la ré-oxydation du mercure déposé sur l'électrode, selon un processus consommant des ions O^{2-} pour former une espèce oxo-complexe, avec le même nombre d'ions O^{2-} consommé par électron que dans le processus d'oxydation directe de O^{2-} en O_2^{2-} , soit 1. Ceci conduit donc à la réaction électrochimique :



La courbe 3 de la figure 12 est obtenue à la même électrode de platine "nettoyée" par oxydation. La vague correspondant à la ré-oxydation du mercure a pratiquement disparu; il subsiste néanmoins un léger pic de courant-phénomène analogue à celui observé en milieu acide, et lié à la diffusion profonde du mercure dans le platine. La vague d'oxydation correspondant à la réaction $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2^{2-}$ réapparaît alors.

3. Variation du potentiel d'équilibre du système $\text{Hg}/\text{Hg}^{\text{II}}$ en fonction de pH_2O .

Nous avons tracé les courbes intensité potentiel à une micro-électrode de platine tournante (fig 13) et déterminé les valeurs de potentiel d'équilibre du couple $\text{Hg}(\text{liq})/\text{Hg}^{\text{II}}$ 0,0145 M dans des solutions d'oxyde de sodium à différentes concentrations. Les valeurs de pH_2O correspondantes

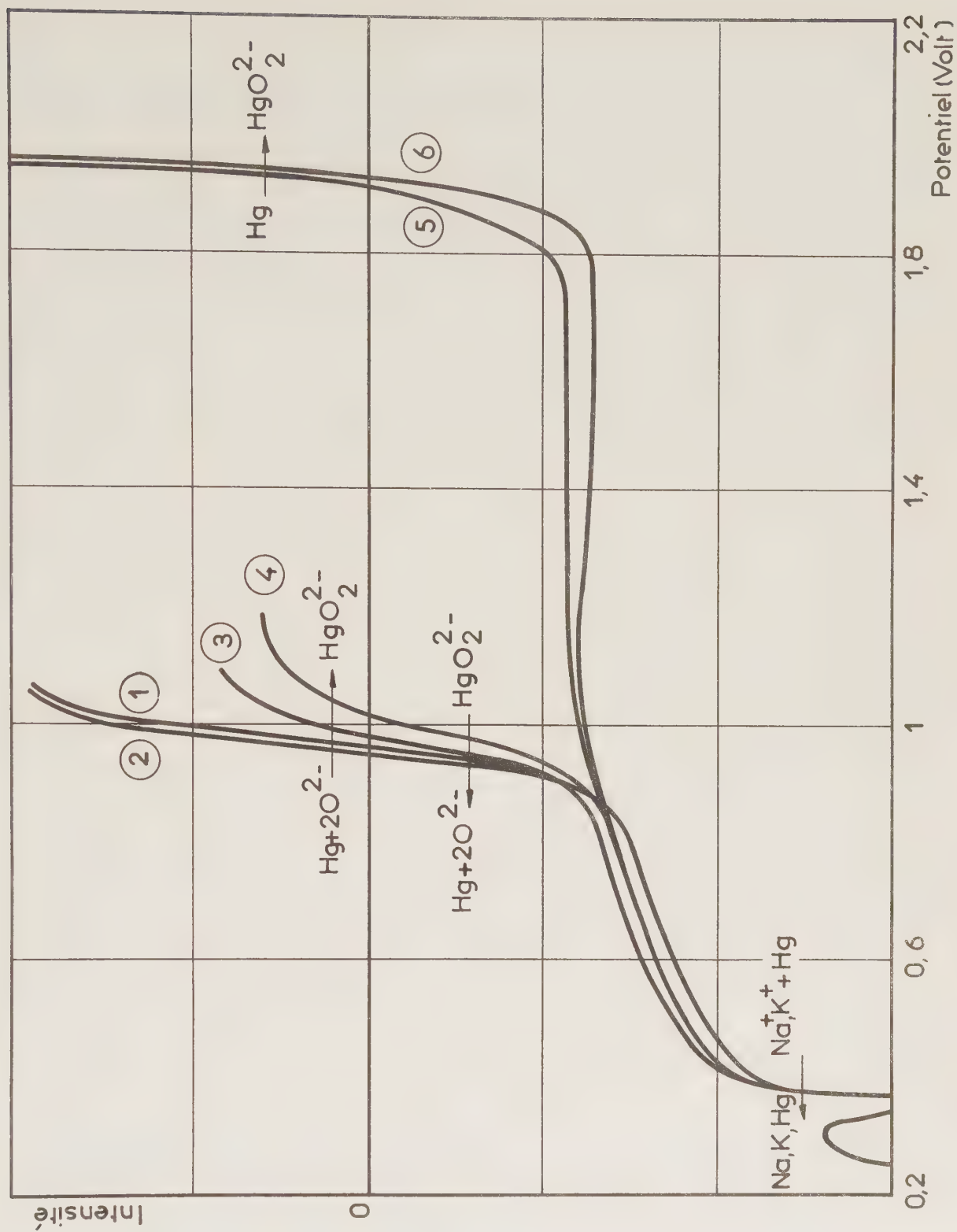


Fig. 13. Courbes voltampérométriques à une électrode de platine plongeant dans une solution d'ions mercurate.

1. $\text{pH}_2\text{O} = 10,5$ 2. $\text{pH}_2\text{O} = 10,2$ 3. $\text{pH}_2\text{O} = 10$

4. $\text{pH}_2\text{O} = 9,56$ 5. $\text{pH}_2\text{O} = 2,05$ 6. $\text{pH}_2\text{O} = 0,86$.

sont déduites de la relation précédemment établie :

$$\text{pH}_2\text{O} = 11,5 + \log [\text{O}^{2-}]$$

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant; nous y avons reporté les valeurs du potentiel d'équilibre E°_{app} calculées pour $\text{Hg}^{\text{II}} = 1 \text{ M}$ à partir des valeurs expérimentales pour $\text{Hg}^{\text{II}} = 0,0145 \text{ M}$, et la valeur de E° à $\text{pH}_2\text{O} = 0$ calculée selon la relation (1) qui prend la forme :

$$E^\circ_{\text{app}} = E^\circ - 0,100 \text{ pH}_2\text{O} \quad (2)$$

Nous y avons adjoint des valeurs obtenues en milieu peu acide.

pH_2O	E°_{app} (Volt)	E° (Volt) à $\text{pH}_2\text{O} = 0$
10,5	1,05	2,10
10,2	1,04	2,06
10	1,08	2,08
9,56	1,10	2,06
2,05	1,99	2,19
0,86	2,00	2,09

La concordance des six valeurs de E° , en même temps d'ailleurs qu'avec celle obtenue en milieu très acide, est une vérification satisfaisante de la relation (2) et par conséquent une confirmation — la plus probante — de l'existence de Hg^{II} dissous sous forme d'oxo-complexe anionique HgO_2^{2-} , tant en milieu acide qu'en milieu basique.

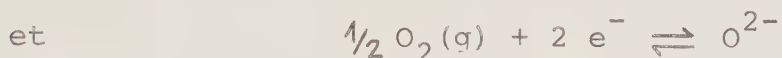
La formation d'un composé de formule Na_2HgO_2 a d'ailleurs été mise en évidence par réaction à l'état solide entre HgO et Na_2O_2 ⁽²⁶⁾.

III. RESULTATS DEDUITS DES DONNEES THERMODYNAMIQUES.

L'enthalpie libre standard ΔG^* de formation de l'oxyde mercurique à partir de métal et d'oxygène :



est reliée aux potentiels normaux des deux réactions électrochimiques :



Les données thermodynamiques publiées⁽¹⁵⁾ permettent de calculer, à 500 K :

$$\Delta G^* = - 8845 \text{ cal/mole}$$

Compte tenu de la valeur du potentiel normal système O_2/O^{2-} (1 M) = 1,72 V par rapport à l'électrode normale au sodium, nous déduisons la valeur du potentiel normal du système Hg/HgO, lorsque $[\text{O}^{2-}] = 1 \text{ M}$:

$$E^* = 1,53 \text{ V}$$

Compte tenu ensuite de la valeur de la constante de dissociation des ions hydroxyde ($K_1 = 10^{-11,5}$) et de celle du potentiel normal E° , nous avons pu calculer la valeur de la constante d'acidité de l'oxyde mercurique :

$$\log K'_s = - 0,3 \quad , \quad \text{soit} \quad K'_s = 0,5 \text{ mol}^2 \text{l}^{-2}$$

Cette valeur est très voisine de celle déterminée expérimentalement. La différence entre les deux valeurs correspond à une différence de potentiel de

30 mV , de l'ordre de grandeur de l'incertitude minimale que nous ayons pu atteindre sur nos mesures. La validité de l'utilisation des données thermodynamiques pour déterminer des produits de solubilité, se trouve ainsi tout à fait confirmée.

Remarque. Les données thermodynamiques permettent en outre de prévoir la dismutation du mercure(I); les valeurs de l'enthalpie libre standard de formation des oxydes mercureux et mercurique à 500 K (voir tableau I) :

$$\Delta G^* (\text{HgO}) = - 8845 \text{ cal/mole}$$

$$\Delta G^* (\text{Hg}_2\text{O}) = - 6976 \text{ cal/mole}$$

mettent en effet en évidence la plus grande stabilité de l'oxyde mercurique ($E^* (\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{O}) > E^* (\text{Hg}/\text{HgO})$).

IV. CONCLUSION. DIAGRAMME D'EQUILIBRE POTENTIEL-ACIDITE DU MERCURE.

Le comportement du mercure en milieu acide et en milieu basique est représenté sous la forme du diagramme d'équilibre potentiel-acidité de la figure 14. Le potentiel d'équilibre entre les deux formes pures Hg liquide et HgO solide est représenté en traits gras. Il varie selon la relation $E = c^{\text{te}} - 0,050 \text{ pH}_2\text{O}$. Quant au système $\text{Hg}/\text{HgO}_2^{2-}$, nous lui avons fait correspondre plusieurs droites parallèles, qui représentent les variations du potentiel d'équilibre pour une concentration donnée de HgO_2^{2-} ; les valeurs de cette concentration sont indiquées à côté de la droite correspondante par le chiffre n de $c = 10^{-n}$ (0 pour 1 M, 1 pour 0,1 M, 2 pour 0,01 M). En traits fins, parallèles à l'axe des potentiels, sont les valeurs de pH_2O correspondant à une valeur de solubilité de l'oxyde mercurique sous forme HgO_2^{2-} . Les zones de prédominance de chaque espèce du mercure se trouvent ainsi apparentes : le mercure existe dans pratiquement tout le domaine d'acidité accessible, sous la forme Hg en milieu réducteur, ou sous la forme

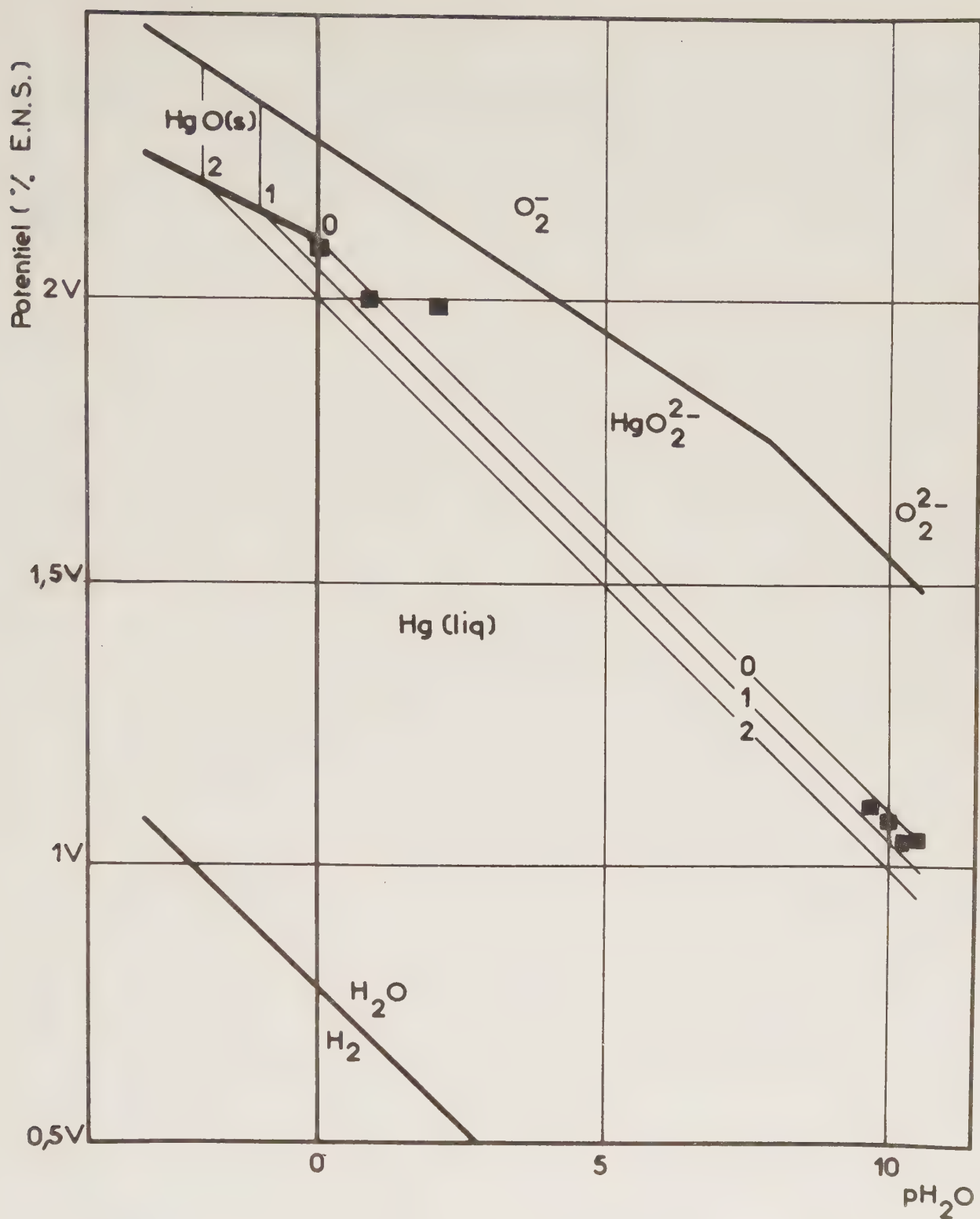


Fig. 14. Diagramme d'équilibre potentiel-pH₂O du mercure dans l'eutectique NaOH + KOH fondu à 227°C.

■ Points expérimentaux calculés pour une concentration théorique $[\text{HgO}_2^{2-}] = 1 \text{ M}$.

HgO_2^{2-} en milieu oxydant. C'est en milieu très acide seulement qu'est observée la précipitation de l'oxyde mercurique.

CHAPITRE IV

DIAGRAMME POTENTIEL-ACIDITE DU CUIVRE

L'étude du comportement du cuivre dans les hydroxydes fondus a donné lieu à des conclusions contradictoires. Alors que GUROVITCH⁽²⁷⁾ observe une corrosion très importante du cuivre aussi bien dans NaOH, que dans KOH et LiOH fondu, STERN et CARLTON⁽²⁸⁾ n'observent rien de semblable : la quantité de cuivre passée en solution lors d'une électrolyse de la soude avec une anode de cuivre n'est que de 10 % de celle attendue. Nous avons donc repris l'étude des propriétés de cet élément dans différents milieux et tracé le diagramme potentiel-acidité correspondant. Les observations apparemment contradictoires citées dans la littérature sont liées aux différentes conditions d'étude; le comportement du cuivre est en effet fortement influencé par l'état d'acidité de la solution.

I. COMPORTEMENT DU CUIVRE EN MILIEU ACIDE.

Les hydroxydes cuivreux et cuprique sont solubles dans l'eutectique fondu acide. Les ions Cu^+ solvatés sont incolores et les ions Cu^{2+} donnent une solution bleue. Des solutions diluées contenant à la fois Cu^+ et Cu^{2+} ont fourni, à une micro-électrode de platine tournante, les courbes voltampérométriques représentées figure 15. Il apparaît successivement vers les potentiels décroissants :

- la vague d'oxydation des ions Cu^+ selon la réaction :



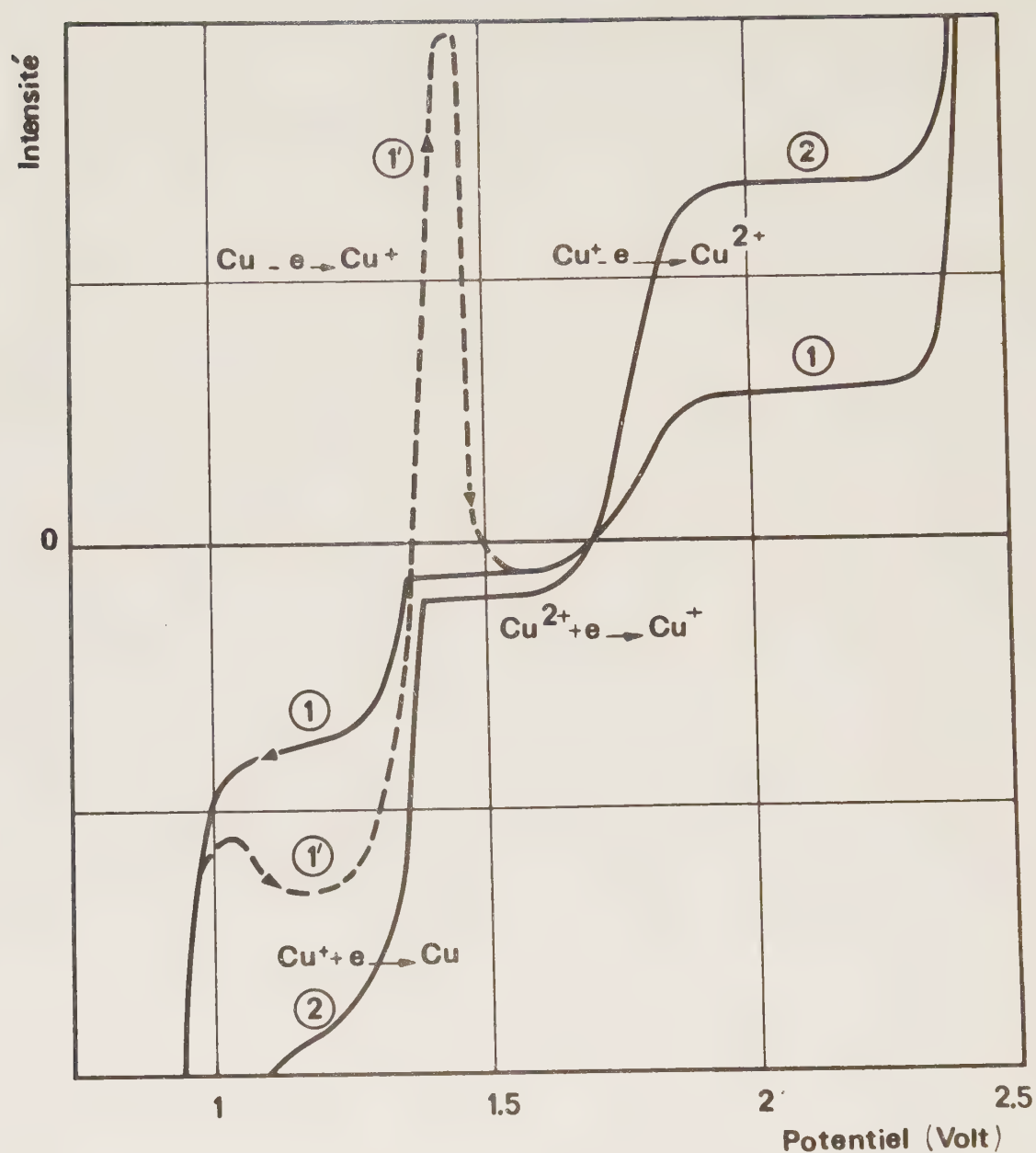


Fig. 15. Courbe intensité-potential à une micro-électrode de platine tournante, dans une solution très acide d'ions cuivreux (courbe 1 et 1' : $5,1 \cdot 10^{-3} \text{M}$; courbe 2 : $1,3 \cdot 10^{-2} \text{M}$).

- celle de réduction des ions Cu^{2+} selon la réaction inverse.
- la vague de réduction des ions Cu^+ en cuivre métallique



Au cours de cette dernière réaction, l'électrode de platine se recouvre peu à peu d'un dépôt de cuivre spongieux. La surface de l'électrode augmente donc constamment, ce qui explique l'augmentation du courant-limite de diffusion des ions Cu^+ .

A un potentiel inférieur se produit la réduction de l'eau. Les courbes (1) et (2), correspondant à des concentrations de Cu^+ et de Cu^{2+} différentes, ont été décrites dans le sens des potentiels décroissants, la courbe (1') après (1) dans le sens des potentiels croissants : il apparaît un pic correspondant à la réoxydation du cuivre préalablement déposé sur l'électrode. Lorsque tout le cuivre a été réoxydé, le platine est à nouveau au contact de la solution, et la réduction des ions Cu^{2+} en ions Cu^+ peut à nouveau avoir lieu.

Le potentiel normal E_2° de la réaction (1) se déduit du potentiel de demi-vague. Le potentiel s'exprime en effet par la relation :

$$E = E_2^\circ + 0,100 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{e1}}{[\text{Cu}^+]_{e1}}$$

soit en appelant i_1 l'intensité-limite de diffusion des ions Cu^+ et i_2 celle des ions Cu^{2+} , et en supposant les coefficients de diffusion de ces deux ions suffisamment voisins :

$$E = E_2^\circ + 0,100 \log \frac{i - i_2}{i_1 - i}$$

Le potentiel de demi-vague E_{N_2} , défini pour $i = \frac{i_1 + i_2}{2}$

prend la valeur :

$$E_{N_2} \simeq E_2^{\circ}$$

Nous avons ainsi déterminé :

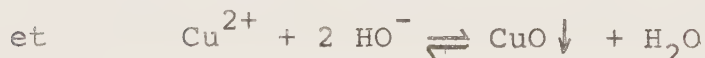
$$E_2^{\circ} = 1,80 \pm 0,05 \text{ V}$$

Le potentiel E_1° a été calculé à partir des potentiels d'équilibre pris par une électrode de cuivre plongeant dans des solutions de Cu^+ à différentes concentrations :

$$E_1^{\circ} = 1,58 \pm 0,05 \text{ V}$$

II. COMPORTEMENT DU CUIVRE EN MILIEU PEU ACIDE.

Lorsqu'on diminue l'acidité, par élimination ou neutralisation de l'eau, on voit précipiter l'oxyde Cu_2O (rouge) d'une part, l'oxyde CuO (noir) d'autre part, selon les réactions :



La précipitation de Cu_2O semble intervenir légèrement après celle de CuO , ce qui met en évidence la plus grande acidité de l'ion Cu^{2+} .

Les constantes d'acidité des deux ions s'expriment par :

$$K_1 = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Cu}^+]^2} \quad \text{et} \quad K_2 = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

On ne peut espérer déterminer leurs valeurs par suite de l'impossibilité de fixer et de mesurer le pH_2O à des valeurs correspondant à la précipitation des oxydes. Nous pouvons par contre les évaluer en exploitant les calculs thermodynamiques. Les valeurs des potentiels normaux E° ($\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$) et

E^* ($\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$) (voir tableau I) sont calculées à partir des variations d'enthalpie libre standard de formation des oxydes à partir du métal et d'oxygène :

$$E^* (\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}) = 1,62 \text{ V} \quad \text{et} \quad E^* (\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}) = 1,83 \text{ V} \quad \text{à} \quad \text{pH}_2\text{O} = 0$$

Ces potentiels sont reliés aux potentiels normaux E_1° et E_2° par l'intermédiaire des constantes d'acidité :

$$E_1^\circ - E^* (\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}) = \frac{RT}{nF} \ln K_1$$

$$E_2^\circ - E^* (\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}) = \frac{RT}{nF} \ln K_2$$

on en déduit :

$$\text{p}K_1 = 0,8 \qquad \text{p}K_2 = 0,7$$

Les produits de solubilité des deux oxydes s'en déduisent immédiatement (compte tenu du produit $K_i = [\text{H}_2\text{O}] [\text{O}^{2-}] = 10^{-11,5} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$) :

$$K_{S_1} = [\text{Cu}^+]^2 [\text{O}^{2-}] = \frac{K_i}{K_1} = 10^{-10,7} \text{ mol}^3 \text{ l}^{-3}$$

$$K_{S_2} = [\text{Cu}^{2+}] [\text{O}^{2-}] = \frac{K_i}{K_2} = 10^{-10,8} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$$

Nous avons déterminé la courbe intensité-potentiel à une micro-électrode de cuivre tournante, plongeant dans un eutectique fondu très faiblement hydraté (peu acide) (figure 16) . On note la vague de réduction de l'eau résiduelle, analogue à celle observée sur électrode de platine.

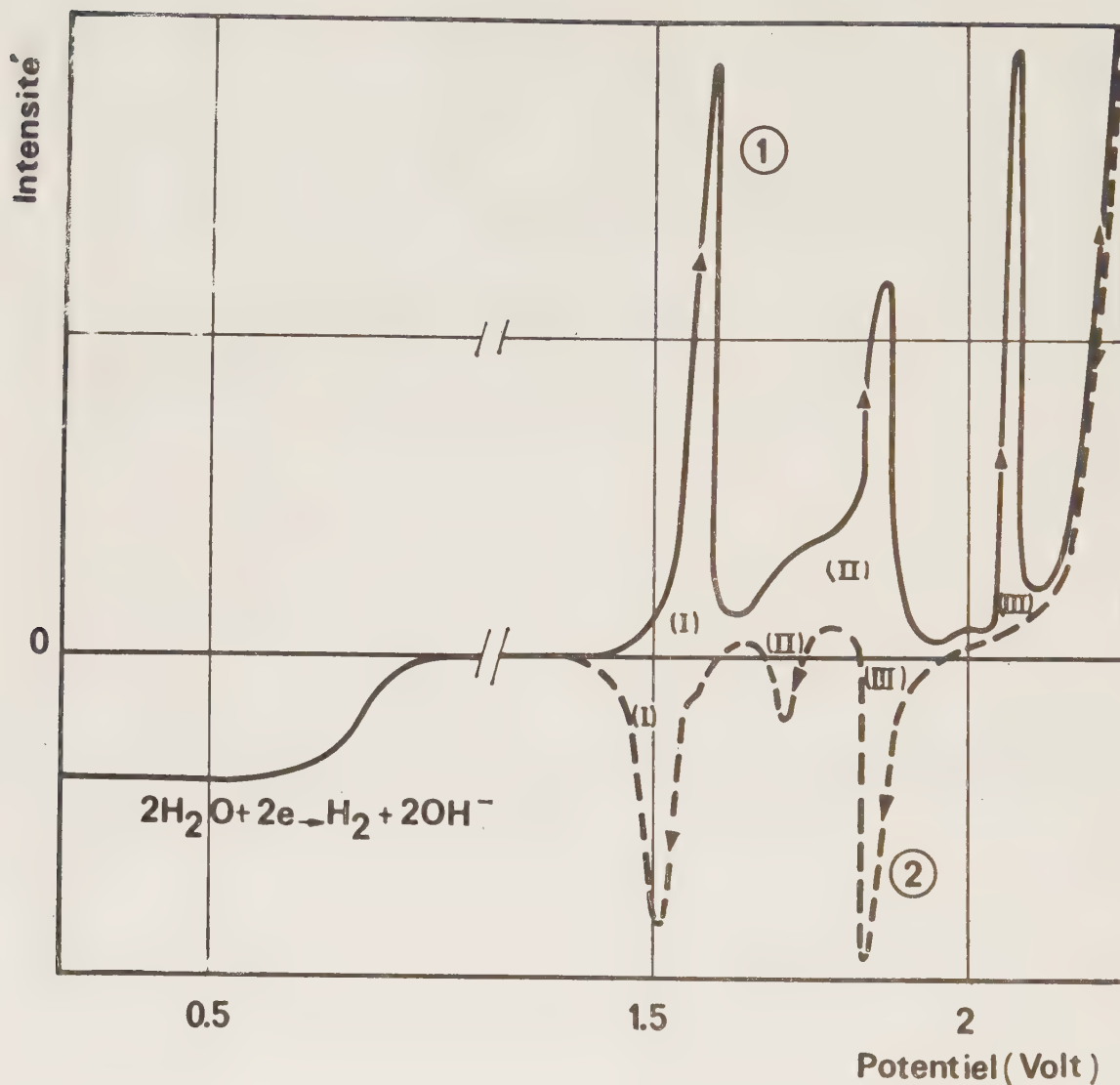


Fig. 16. Courbes intensité-potentiel à une micro-électrode de cuivre tournante, en milieu peu acide (eutectique fondu déshydraté presque complètement). Courbe 1 décrite vers les potentiels croissants, courbe 2, vers les potentiels décroissants.

En opérant l'enregistrement vers les potentiels croissants, nous avons observé la courbe (1), qui présente trois pics d'oxydation avant l'oxydation des ions HO^- . C'est l'indication des phénomènes suivants : l'oxydation de l'électrode de cuivre conduit, dans une première étape, à la formation d'ions Cu^+ . Leur concentration au voisinage de l'électrode augmente donc très rapidement et atteint une valeur telle que le produit de solubilité est vérifié : l'oxyde Cu_2O précipite à la surface de l'électrode et empêche l'oxydation du cuivre métallique. Le courant d'oxydation diminue donc, d'où la formation d'un pic d'intensité. Le précipité formé est certainement conducteur - différents auteurs ont en effet signalé une conductivité, ou semi-conductivité de Cu_2O , dépendant de la température et des conditions de formation - et l'apparition du deuxième pic correspond à la réaction d'oxydation de Cu_2O en CuO selon :

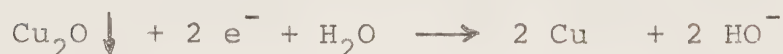
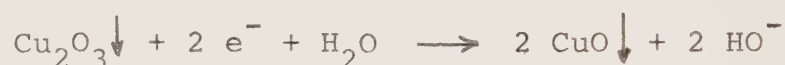


Ce deuxième pic est de hauteur plus faible que le premier, ce qui tend à prouver la solubilité moins grande de Cu^{2+} .

Le troisième pic peut être dû à la formation d'un oxyde d'un degré d'oxydation supérieur du cuivre, vraisemblablement Cu_2O_3 qui a déjà été préparé dans des solutions alcalines concentrées⁽²⁹⁾. (Si le précipité ainsi formé à l'électrode est plongé dans l'eau, il se produit une oxydation

de celle-ci). On observe à un potentiel supérieur l'oxydation des ions HO^- , qui se produit ainsi sur une électrode recouverte d'oxyde de cuivre, se comportant comme une électrode inattaquable. L'insolubilité et la conductivité des oxydes de cuivre expliquent la faible attaque du métal constatée par STERN et CARLTON⁽²⁸⁾ lors d'électrolyse de la soude fondue avec anode de cuivre.

En revenant vers les potentiels décroissants, nous avons observé la courbe (2), qui présente cette fois trois pics de réductions, légèrement décalés en potentiel par rapport aux trois précédents, et qui correspondent à la réduction par étapes successives des oxydes préalablement formés :



La position de ces trois pics sur l'échelle des potentiels dépend de l'acidité de la solution, de la même manière pour tous les trois.

La différence de potentiel entre les pics I et II correspond assez bien à la différence des potentiels calculés pour les couples $\text{Cu} / \text{Cu}_2\text{O}$ et $\text{Cu}_2\text{O} / \text{CuO}$. La position du pic III permettrait d'évaluer que le potentiel du couple $\text{CuO} / \text{Cu}_2\text{O}_3$ serait environ 0,2 V plus élevé que celui de $\text{Cu}_2\text{O} / \text{Cu}$. Son existence dans la solution est donc soumise à des conditions particulières (pression d'oxygène et milieu faiblement acide).

III. COMPORTEMENT DU CUIVRE EN MILIEU BASIQUE.

Les résultats obtenus en milieu basique on permis de conclure à la prédominance, dans presque tout le domaine de potentiel, de l'espèce complexe CuO_2^{3-} .

1. L'oxyde cuivreux possède donc un caractère acide, et se dissout selon la réaction :



La solution obtenue est rouge orangée.

La figure 17 représente les courbes intensité-potentiel obtenues à une micro-électrode de cuivre tournante, plongeant dans un eutectique fondu, saturé d'oxyde de sodium. La courbe (2) a été obtenue après dissolution d'oxyde cuivreux. Une électrolyse à potentiel contrôlé (0,6 V) dans ces conditions a montré, par perte de poids d'une électrode, que la réaction d'oxydation correspond, à mieux que 1 % près, à la formation de cuivre (I) .

La vague d'oxydation peut ainsi être attribuée à l'oxydation du cuivre en ion cuprite soluble. En supposant la formation de CuO_2^{3-} :



la limitation du courant est due à la diffusion des ions oxyde O^{2-} dissous, et qui sont consommés par la réaction électrochimique. Lorsque la solution contient du cuprite (courbe 2), un pic d'intensité vient se superposer à la courbe précédente. Sa position sur l'axe des potentiels dépend de la concentration du cuprite. Les ions O^{2-} étant consommés, l'oxydation du cuivre peut s'effectuer en effet selon la réaction :



L'électrode se recouvre alors d'oxyde cuivreux. La réaction d'oxydation devrait donc cesser. Les ions O^{2-} , n'étant plus consommés, diffusent vers l'électrode et redissolvent l'oxyde Cu_2O . Le processus global conduit donc à la formation de cuprite, et le courant revient alors à la hauteur du palier de diffusion précédant le pic.

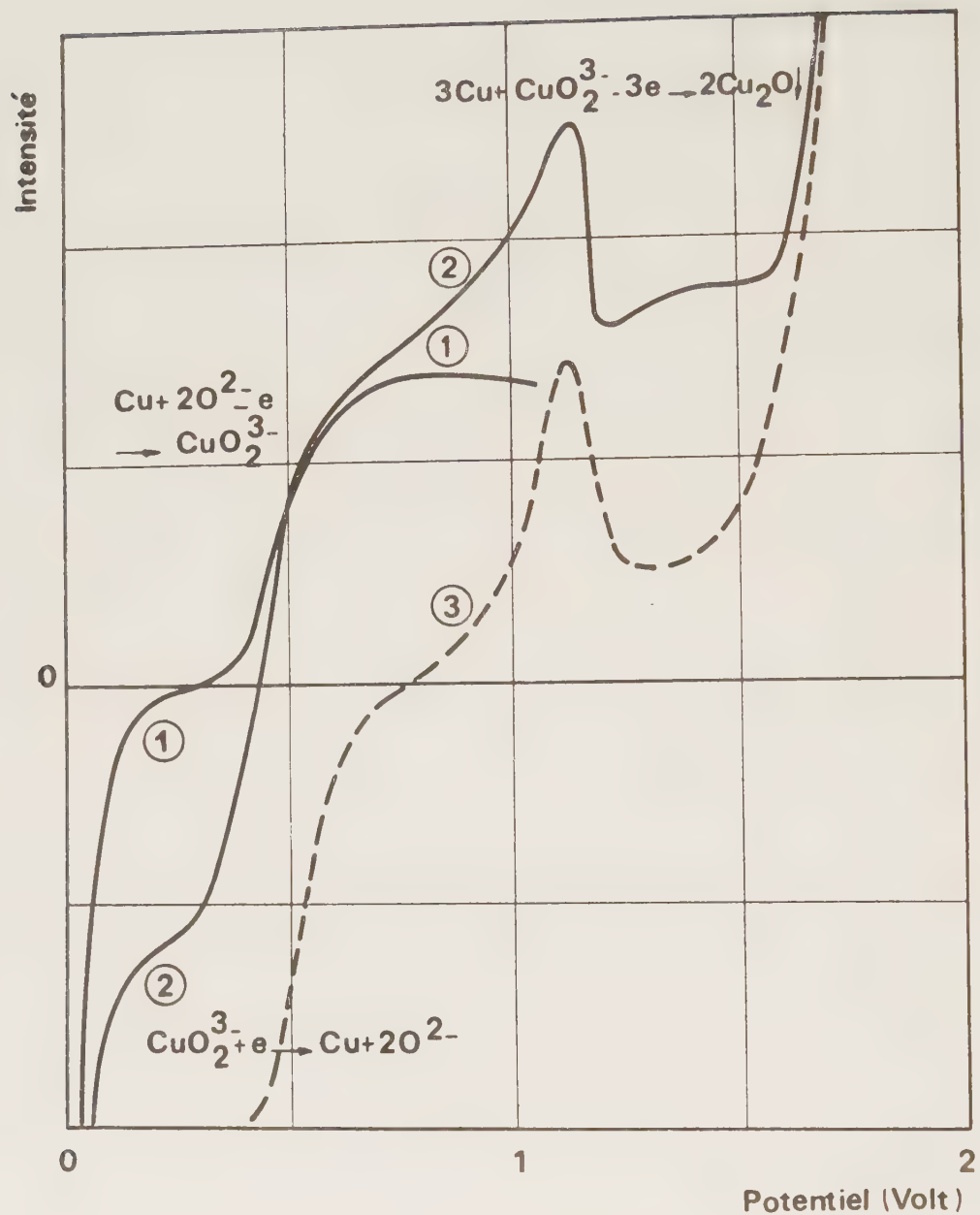


Fig. 17. Courbes intensité-potentiel à une micro-électrode de cuivre tournante, dans une solution basique, saturée d'oxyde de sodium. 1. O^{2-} seul. 2. après addition d'oxyde cuivreux. 3. après addition de peroxyde de sodium.

La vague de réduction de la courbe (2) correspond à la réduction à l'état de cuivre métallique de l'ion cuprite dissous. On observe effectivement à ce potentiel, sur une électrode de platine, un dépôt de cuivre spongieux.

Le système électrochimique $\text{Cu}/\text{CuO}_2^{3-}$ est suffisamment rapide pour que l'équation de la courbe intensité-potentiel obéisse aux lois établies sur la base d'un régime de diffusion stationnaire.

$$E = E^\circ (\text{Cu}/\text{CuO}_2^{3-}) + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{CuO}_2^{3-}]}{[\text{O}^{2-}]^2}$$

soit :

$$E = E^\circ (\text{Cu}/\text{CuO}_2^{3-}) + 0,100 \log \frac{i - i_1}{(i_2 - i)^2} + 0,100 \log \frac{d_2^2}{4 d_1}$$

en appelant :

i_1 l'intensité-limite de diffusion des ions CuO_2^{3-}

i_2 l'intensité-limite de diffusion des ions O^{2-}

d_1 le coefficient de diffusion des ions CuO_2^{3-}

d_2 le coefficient de diffusion des ions O^{2-}

Le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$, défini pour $i = \frac{i_2 + i_1}{2}$, est donc directement relié au potentiel normal $E^\circ (\text{Cu}/\text{CuO}_2^{3-})$ par la relation :

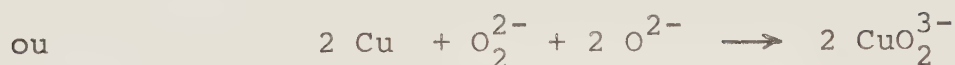
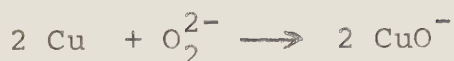
$$E_{1/2} = E^\circ (\text{Cu}/\text{CuO}_2^{3-}) + 0,100 \log \frac{i_2}{i_1} - 0,100 \log \left(1 - \frac{i_1}{i_2}\right)$$

Nous avons ainsi déterminé :

$$E^\circ (\text{Cu}/\text{CuO}_2^{3-}) = 0,37 \pm 0,05 \text{ V}$$

Nous pensons avoir prouvé que l'ion cuprite formé est CuO_2^{3-} et non CuO^- . En effet, les ions peroxyde O_2^{2-} oxydent le cuivre en formant cet ion cuprite; deux processus peuvent

être envisagés :



Dans le premier cas, la basicité n'est pas modifiée par la réaction; la seconde réaction, au contraire consomme des ions O^{2-} . Or, les courbes intensité-potentiel représentées fig 17, courbes (2) et (3), montrent nettement la diminution de hauteur de la vague d'oxydation du cuivre (en principe proportionnelle à la concentration de O^{2-}) après addition d'ions peroxyde et consommation de ceux-ci par réaction avec du cuivre.

Si les ions CuO^- peuvent exister, ils sont peu stables et présentent un domaine d'existence très étroit, masqué par la précipitation de Cu_2O .

2. Comme avec de l'oxyde cuivreux, l'addition d'oxyde cuivrique CuO à une solution basique saturée d'oxyde de sodium provoque l'apparition de la même coloration rouge-orangée, donc d'ions cuprite CuO_2^{3-} , en même temps que des ions O^{2-} sont consommés et des ions peroxyde O_2^{2-} sont introduits. Cette solubilité apparente de CuO présente une limite, à partir de laquelle CuO et CuO_2^{3-} coexistent.

Nous n'avons pas pu constater l'apparition d'ions cuprate CuO_2^{2-} (que l'on connaît dans les solutions aqueuses concentrées de soude ou de potasse), qui devraient se produire par action de O^{2-} sur CuO . Cette espèce est en effet suffisamment oxydante pour réagir sur les ions O^{2-} selon la réaction :



Le pH_2O de la solution diminue donc par disparition de la base forte, et, pour une addition suffisamment grande d'oxyde cuivrique, CuO ne se dissout plus et coexiste avec les ions CuO_2^{3-} .

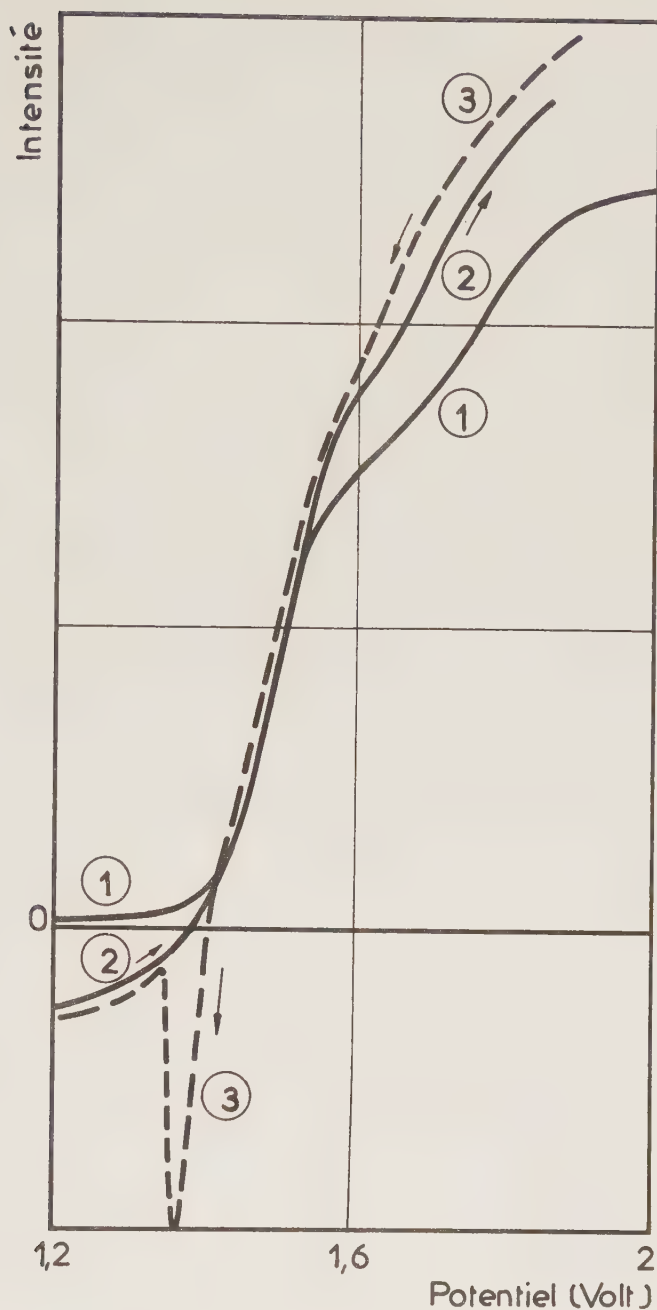


Fig. 18. Courbe intensité-potentiel à une électrode de nickel tournante en milieu basique.

1. O^{2-} seul.
2. après addition d'oxyde cuivreux (décrite vers les potentiels croissants).
3. après addition d'oxyde cuivreux (décrite vers les potentiels décroissants).

Les courbes intensité-potentiel tracées à une électrode de dioxyde de nickel dans cette solution (fig 18) montrent l'apparition des ions peroxyde, et la disparition des deux vagues caractéristiques de l'oxydation des ions O^{2-} pour laisser place à une vague mal définie, correspondant à l'oxydation simultanée des ions CuO_2^{3-} formés et des ions O^{2-} (courbe 2). La courbe intensité potentiel tracée à partir du potentiel d'oxydation des ions HO^- met en évidence le pic d'intensité de réduction de l'oxyde CuO déposé sur l'électrode (courbe 3). La disparition des ions oxyde par oxydation diminue en effet le pH_2O à l'électrode, et le cuivre(I) est oxydé en oxyde cuivrique qui se dépose sur l'électrode.

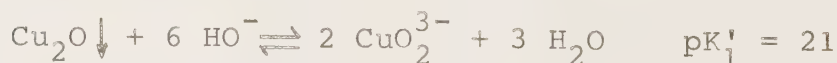
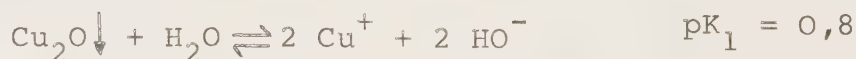
La constante d'acidité de CuO n'a pu être déterminée, mais le fait que CuO solide puisse coexister avec CuO_2^{3-} implique que ce dernier soit plus stable que l'ion cuprate, puisque Cu_2O est redissous à pH_2O moins élevé que CuO .

CONCLUSIONS.

Les propriétés oxydo-réductrices et acides-bases de l'élément cuivre dans l'eutectique à $227^\circ C$ sont finalement schématisées sur le diagramme potentiel pH_2O représenté figure 19. Nous y avons représenté en pointillé ce qui n'a pu faire l'objet de déterminations expérimentales ou calculées.

1. propriétés acides-bases.

L'oxyde de cuivre(I) présente un caractère amphotère :



Il est donc soluble à faible concentration dans un grand

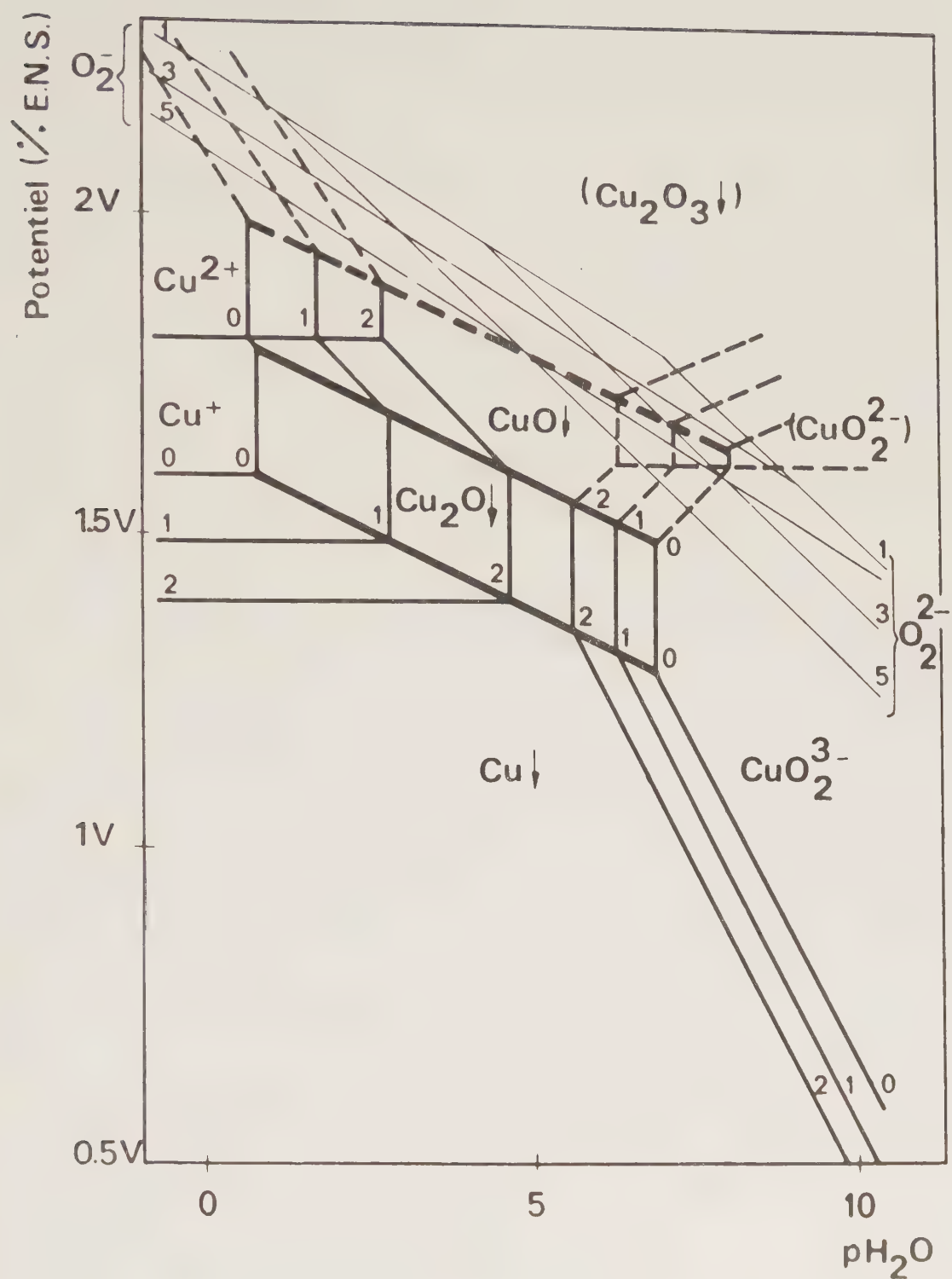


Fig. 19. Diagramme potentiel-acidité du cuivre dans l'eutectique NaOH + KOH fondu, à 227°C.

domaine de pH_2O .

L'oxyde de cuivre(II) est susceptible de se dissoudre selon l'un des deux processus :

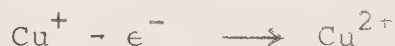


Néanmoins, cette dernière réaction conduit à l'oxydation du solvant.

2. propriétés oxydo-réductrices

Elles varient avec l'acidité du milieu.

a) en milieu acide, les deux systèmes oxydo-réducteurs sont indépendants de pH_2O :



b) en milieu neutre, l'apparition des oxydes Cu_2O , CuO et Cu_2O_3 est fonction de l'acidité de la solution :



Les potentiels d'équilibre de ces trois réactions varient avec pH_2O d'une manière identique :

$$E = c^{te} - 0,050 pH_2O$$

c. en milieu basique, les variations sont très différentes selon les réactions :



le potentiel normal apparent varie selon $E^\circ = c^{\text{te}} - 0,200 \text{ pH}_2\text{O}$.



le potentiel d'équilibre (hypothétique) est indépendant de l'acidité.



le potentiel normal varie selon $E^\circ = c^{\text{te}} + 0,100 \text{ pH}_2\text{O}$.

3. conséquences.

a. on voit que, si l'on peut faire figurer l'oxyde Cu_2O_3 en milieu neutre à la limite d'oxydabilité du solvant, il doit disparaître par oxydation du solvant, à la fois en milieu acide (où son pouvoir oxydant augmente plus rapidement que celui de O_2^- quand pH_2O diminue, par suite de la dissolution de CuO en Cu^{2+}) et en milieu basique (où son pouvoir oxydant diminue moins rapidement que celui de O_2^- ou de O_2^{2-} quand pH_2O augmente).

b. l'oxygène attaque le cuivre, dans l'eutectique fondu très aisément en milieu acide (où l'on obtient des solutions bleues de Cu^{2+}) et en milieu basique (où l'on obtient des solutions rouges de cuprite, puis un précipité de CuO quand les ions oxyde sont en défaut).

c. On pourra empêcher la dissolution des oxydes de cuivre par l'adjonction de cations moyennement acides, comme Ca^{2+} et Zn^{2+} , et de leurs oxydes insolubles, qui joueront le rôle de tampon d'acidité.

d. une dernière conséquence que nous avons remarqué est l'obtention aisée d'un polissage électrolytique excellent, par immersion du cuivre dans la soude ou dans la potasse fondue contenant de l'oxyde alcalin, et par imposition d'un potentiel correspondant à la formation de CuO_2^{3-} . Il suffit d'imposer une tension d'environ 500 mV entre la pièce de cuivre à polir - qui est décapée par oxydation et prend un poli d'un brillant exceptionnel - et une autre pièce de cuivre sur laquelle ira se déposer le cuivre(I) dissous.

CHAPITRE V

SYSTEMES OXYDO-REDUCTEURS DU MANGANESE

Les propriétés électrochimiques et chimiques du manganèse en milieu basique ont déjà fait l'objet de divers travaux expérimentaux portant principalement sur le comportement du dioxyde MnO_2 comme constituant de générateurs électrochimiques en solution aqueuse alcaline de concentration variable. Le comportement de MnO_2 dans les hydroxydes alcalins purs fondus a été également évoqué par plusieurs auteurs. HAMER et SCHROTT⁽³⁰⁾ ont utilisé ce composé pour constituer une pile, schématisée par $(\text{C} , \text{MnO}_2/\text{NaOH liq}/\text{Mg})$, dont les performances furent d'ailleurs assez décevantes; les réactions électrochimiques mises en jeu n'y furent pas élucidées. MARTINYUCK et LUKOVCEV⁽³¹⁾ ont par la suite étudié la décharge d'une électrode de MnO_2 dans un mélange fondu de soude et de potasse, proche de l'eutectique que nous avons utilisé; ils ont constaté une différence de comportement par rapport aux solutions aqueuses concentrées de soude et de potasse. Enfin, LEHMANN et TESKE⁽³²⁾ furent les premiers à signaler la dismutation de MnO_2 dans la potasse pure fondue, avec formation de Mn(III) et Mn(V) . En ce qui concerne d'autres états d'oxydation du manganèse, LUX et coll.⁽³³⁻³⁵⁾ ont les premiers réussi à mettre en évidence, au moyen d'une très originale méthode spectrophotométrique, Mn(V) et Mn(VI) en solution dans les hydroxydes alcalins fondus et à en étudier les conditions de formation. D'autres études⁽³⁶⁾ ont par la suite quelque peu précisé le mécanisme des réactions mettant en jeu Mn(V) . Mais aucune étude systématique du comportement du Manganèse n'a été entreprise jusqu'à présent.

Nous avons donc repris l'étude de l'ensemble des propriétés de l'élément manganèse dans ce

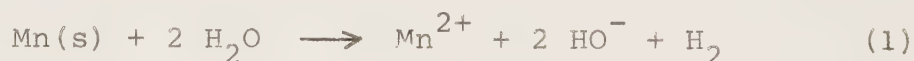
milieu; l'influence de l'acidité sur les propriétés électrochimiques conduit à un diagramme potentiel-acidité qui, bien que restant imprécis sur certains points, donne une idée générale du comportement de l'élément en solution dans les hydroxydes alcalins fondus.

I. ETATS D'OXYDATION DU MANGANESE EN MILIEU ACIDE.

Dans un eutectique fondu très acide, contenant de l'eau à une concentration de l'ordre de 7 à 8 mol l⁻¹, nous avons observé l'existence des états d'oxydation Mn(II), Mn(III) et Mn(V). Comme l'avait montré LUX et NIEDERMAYER⁽³⁴⁾, Mn(VI) apparaît également, dans les milieux les plus acides et les plus oxydants sous atmosphère d'oxygène.

1. L'état d'oxydation Mn(II).

Le manganèse(II) a été introduit en solution, soit par dissolution d'un sel manganoux, soit aussi à partir du métal pur qui, plongé dans l'eutectique fondu hydraté, est attaqué par l'eau et oxydé à l'état Mn(II), selon la réaction :



Les solutions obtenues sont incolores. La courbe intensité-potentiel obtenue à une micro-électrode tournante de nickel plongeant dans une solution de Mn(II) est reproduite figure 20. Le balayage de potentiel (à 6V/heure) à partir de l'oxydation des ions hydroxyde et vers les potentiels plus réducteurs fait apparaître une double vague d'oxydation, la seconde ayant une hauteur sensiblement double de la première. Avec un balayage de potentiel en sens inverse, la première vague subsiste, mais la seconde est remplacée par un pic anodique prononcé, faisant penser à l'intervention d'un corps insoluble à la surface de l'électrode. Juste avant l'oxydation des ions HO⁻, il apparaît une déformation de la courbe

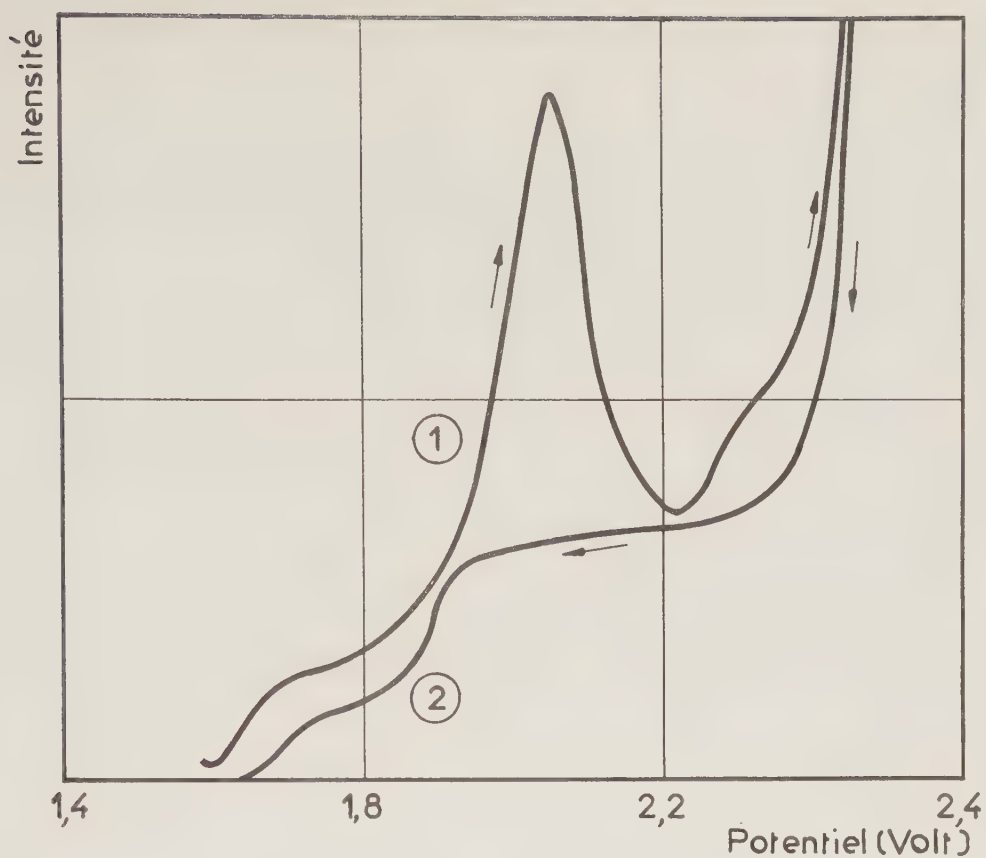


Fig. 20. Courbes intensité-potentiel à une micro-électrode de nickel tournante dans une solution très acide d'ions Mn^{2+} .

1. décrite vers les potentiels croissants.
2. décrite vers les potentiels décroissants.

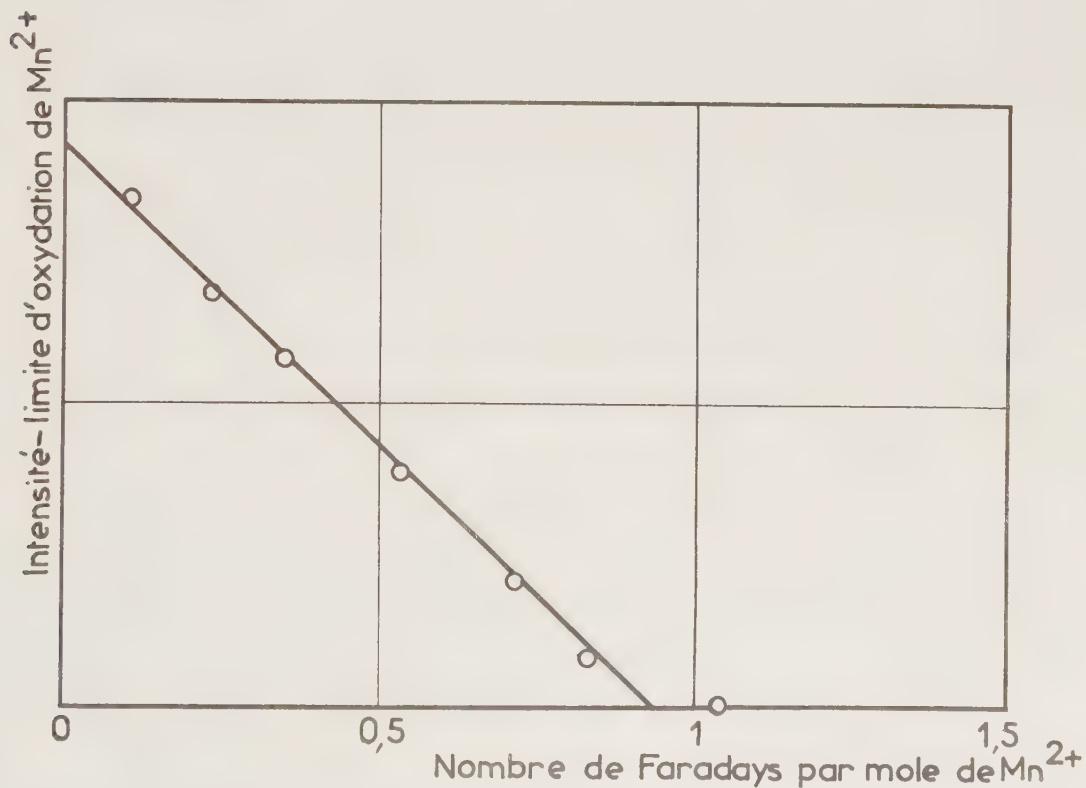


Fig. 21. Décroissance du courant-limite de diffusion des ions Mn^{2+} au cours de leur oxydation à intensité imposée en milieu très acide.

voltampérométrie par rapport à celle obtenue en l'absence de Mn(II) , qui suggère qu'une troisième étape d'oxydation de Mn^{2+} se produit à ce moment.

Afin d'explicitier les réactions mises en jeu, nous avons effectué l'oxydation quantitative, à intensité imposée, d'une solution de Mn(II) à une électrode de platine stationnaire de grande surface. Cette oxydation provoque l'apparition d'un précipité brun clair; simultanément le courant-limite de diffusion obtenu à une micro-électrode tournante de nickel, à un potentiel imposé correspondant au premier palier de diffusion des ions Mn^{2+} , diminue progressivement d'intensité au cours de l'électrolyse, indiquant la disparition des ions Mn^{2+} . La figure 21 représente la variation de cette intensité en fonction du nombre de Faradays consommés par mole de Mn(II) . La valeur de l'abscisse pour laquelle l'intensité s'annule correspond à 0,92 Faraday par ion Mn^{2+} . Elle est suffisamment voisine de l'unité pour que l'on puisse conclure à la formation de Mn(III) . Il faut noter que le courant d'électrolyse d'intensité maintenue constante présente un rendement global d'oxydation de Mn^{2+} voisin de 100 %, puisque les ions super oxyde O_2^- formés par oxydation des anions HO^- oxydent eux-mêmes chimiquement Mn^{2+} .

Le composé insoluble formé lors de l'oxydation de Mn^{2+} est donc l'oxyde Mn_2O_3 ; la réaction électrochimique est la suivante :

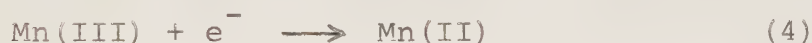
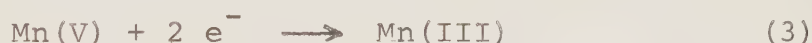


Un courant d'oxygène produit la même réaction d'oxydation de Mn^{2+} avec précipitation de Mn_2O_3 ; mais une action prolongée conduit à la redissolution du précipité avec apparition d'une coloration bleue. Cette coloration est caractéristique de l'ion hypomanganate MnO_4^{3-} (33).

2. Etat d'oxydation Mn(V)

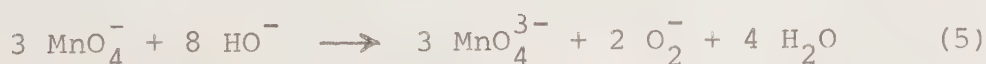
Afin de mettre en évidence le comportement de Mn(V) en solution, nous avons préparé Na_3MnO_4 dans la soude pure fondue par oxydation de MnO_2 , selon le procédé décrit par LUX et NIEDERMAIER⁽³⁴⁾ (dans ces conditions, il ne se forme pas plus de 3 % de Mn(VI)), et introduit dans l'eutectique. La solution est bleue.

Les courbes intensité-potentiel de réduction de Mn(V) obtenues à une micro-électrode tournante de platine sont représentées sur la figure 22. Elles diffèrent sensiblement selon la vitesse de balayage de potentiel. La courbe 1 correspond à un balayage de 1,2 V/min. Elle présente deux vagues, la première ayant une hauteur sensiblement double de celle de la seconde, ce qui est compatible avec les deux processus de réduction :



Avec un balayage de potentiel plus lent (0,24 V/min), la courbe obtenue (2, fig 22) ne présente plus qu'une seule vague avec un maximum, correspondant à la première vague de la courbe 1. L'électrode se recouvre alors d'un précipité noir. Il s'agit vraisemblablement de Mn_2O_3 , qui empêche d'observer la réduction ultérieure et qui n'avait probablement pas le temps de recouvrir complètement l'électrode lors d'un balayage de potentiel rapide. La seconde étape de la réaction se fait alors par l'intermédiaire d'une phase solide.

La même espèce MnO_4^{3-} peut être obtenue en solution par addition directe de permanganate qui oxyde quantitativement les ions HO^- selon la réaction :



La courbe intensité-potentiel obtenue dans les mêmes conditions est représentée figure 22 (courbe 3). On y voit apparaître la vague de réduction des

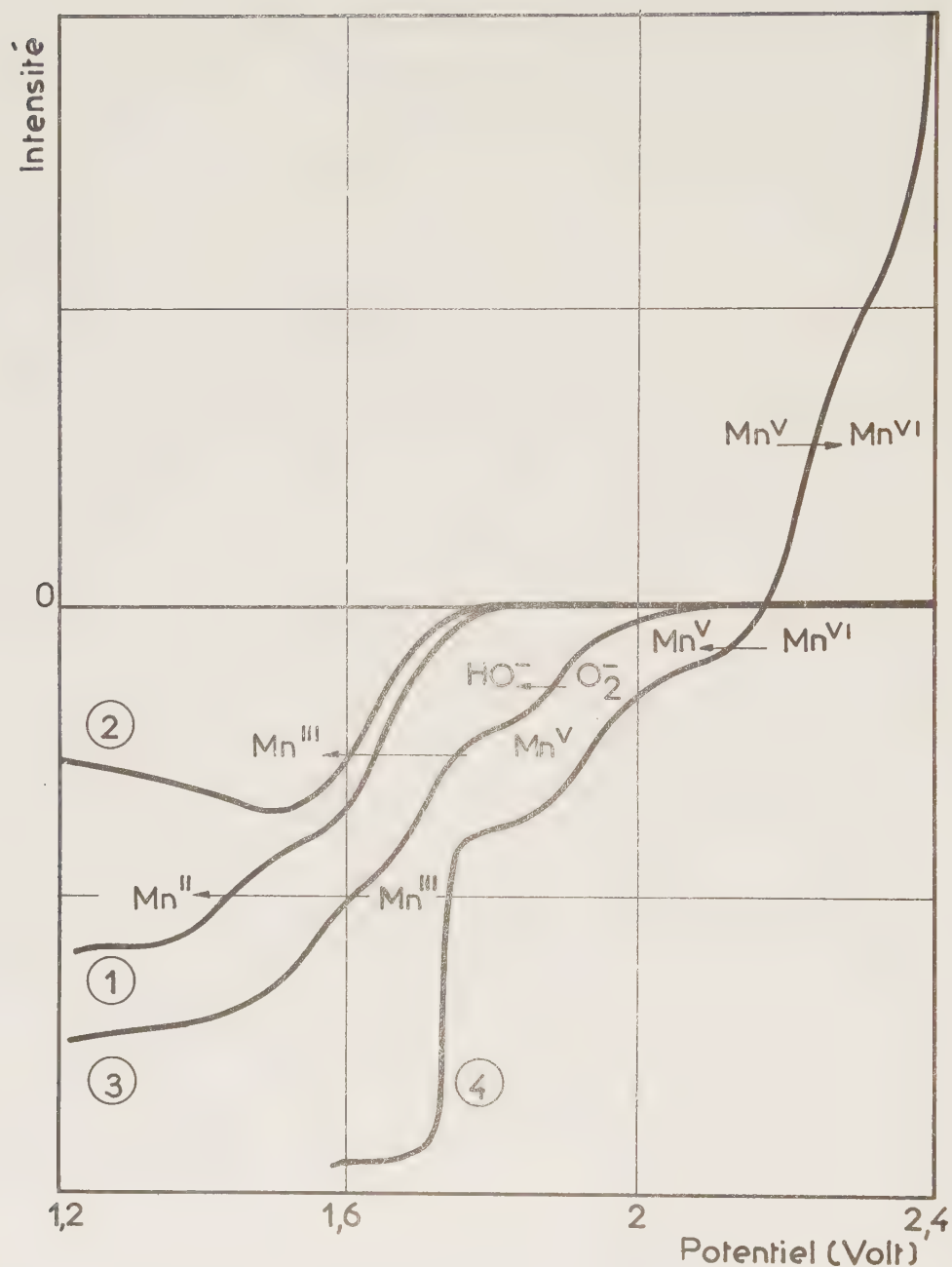


Fig. 22. Courbe intensité-potentiel à une micro-électrode de platine tournante dans une solution très acide.

1. MnO_4^{3-} seul. Vitesse de balayage de potentiel 1,2 V/min.
2. même solution. Vitesse de balayage de potentiel 0,24 V/min.
3. après addition de permanganate de potassium.
4. même solution, sous atmosphère d'oxygène.

ions O_2^- (selon $\text{O}_2^- + 2 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{e} \longrightarrow 4 \text{HO}^-$ ⁽⁶⁾), précédant la double vague de réduction de MnO_4^{3-} .

Bien que l'action de Mn(VII) sur la solution ne conduise pas à la formation de MnO_4^{2-} , qui existe pourtant dans la potasse pure fondue ⁽³⁴⁾, nous avons néanmoins pu observer cette espèce dans la même solution mais sous atmosphère d'oxygène. La courbe intensité-potentiel obtenue est représentée sur la figure 22, (courbe 4). La déformation du mur d'oxydation du solvant, déjà signalée, est liée à la présence de MnO_4^{3-} en solution, et son amplitude varie avec la concentration. Elle correspond à la réaction:



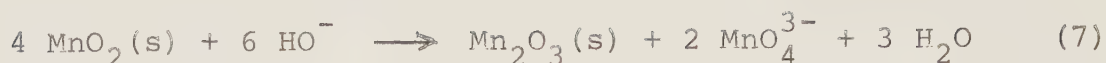
La première vague de réduction observée avant celle des ions O_2^- est due à la réduction des ions manganate MnO_4^{2-} formés dans ces conditions.

On remarque que ces vagues se produisent dans un domaine de potentiel très voisin de l'oxydation des ions OH^- ; seule une acidité très forte (H_2O très concentrée), qui recule au maximum l'oxydation de HO^- vers les potentiels les plus oxydants, permet donc de les observer. En milieu moins acide, Mn(VI) oxyderait spontanément HO^- et ne pourrait ni subsister ni se former. Par ailleurs, en substituant à l'atmosphère d'oxygène une atmosphère d'azote (renouvelée par circulation), la vague de réduction de Mn(VI) disparaît rapidement. Ceci confirme les résultats de LUX et NIEDER-MAIEP ⁽³⁴⁾ qui ont montré que l'existence de MnO_4^{2-} dans la potasse pure fondue, était liée à celle d'une pression partielle élevée d'oxygène.

3. Dismutation de Mn(IV)

L'addition de dioxyde MnO_2 dans l'eutectique fondu conduit à la formation de MnO_4^{3-} (coloration bleue et courbe de réduction précédemment décrite) et d'un précipité brun clair semblable à Mn_2O_3 , ce qui tend à confirmer l'instabilité, signalée par LEHMANN et TESKE ⁽³⁾, de MnO_2 dans les hydroxydes fondus; Mn(IV) est dismuté,

selon la réaction :



Afin de mettre en évidence la forme de l'espèce intermédiaire, nous avons effectué un dosage des ions MnO_4^{3-} dissous par des ions Mn^{2+} ajoutés progressivement, sous forme de sulfate manganoux. La décroissance du courant-limite de réduction de MnO_4^{3-} , en fonction du rapport $R = \text{quantité de Mn(II) ajouté} / \text{quantité de Mn(V) initial}$, est représentée figure 23: la valeur de R pour laquelle le courant est annulé est suffisamment voisine de 2 pour admettre que la réaction produite est :



Remarque.

Après avoir préparé le composé MnO OH selon la méthode décrite par FEITKNECHT et MARTI⁽³⁷⁾, nous l'avons introduit dans l'eutectique fondu acide. Nous avons alors observé la précipitation complète sous forme Mn_2O_3 , montrant que la solubilité de Mn(III) en milieu acide, sous forme MnO^+ , est vraisemblablement pratiquement négligeable.

II. MILIEU PEU ACIDE OU NEUTRE .

Nous avons pu mettre en évidence, vers pH_2O de l'ordre de 2 ou 3, les mêmes états d'oxydation II, III et V, sous les mêmes formes à l'exception de l'ion Mn^{2+} qui manifeste son caractère acide en précipitant sous forme d'oxyde MnO .

1. Précipitation de l'oxyde MnO .

Par déshydratation d'une solution acide d'ions Mn^{2+} (dissous sous forme de sulfate manganoux) apparaît un précipité brun foncé de MnO , formé selon la réaction :

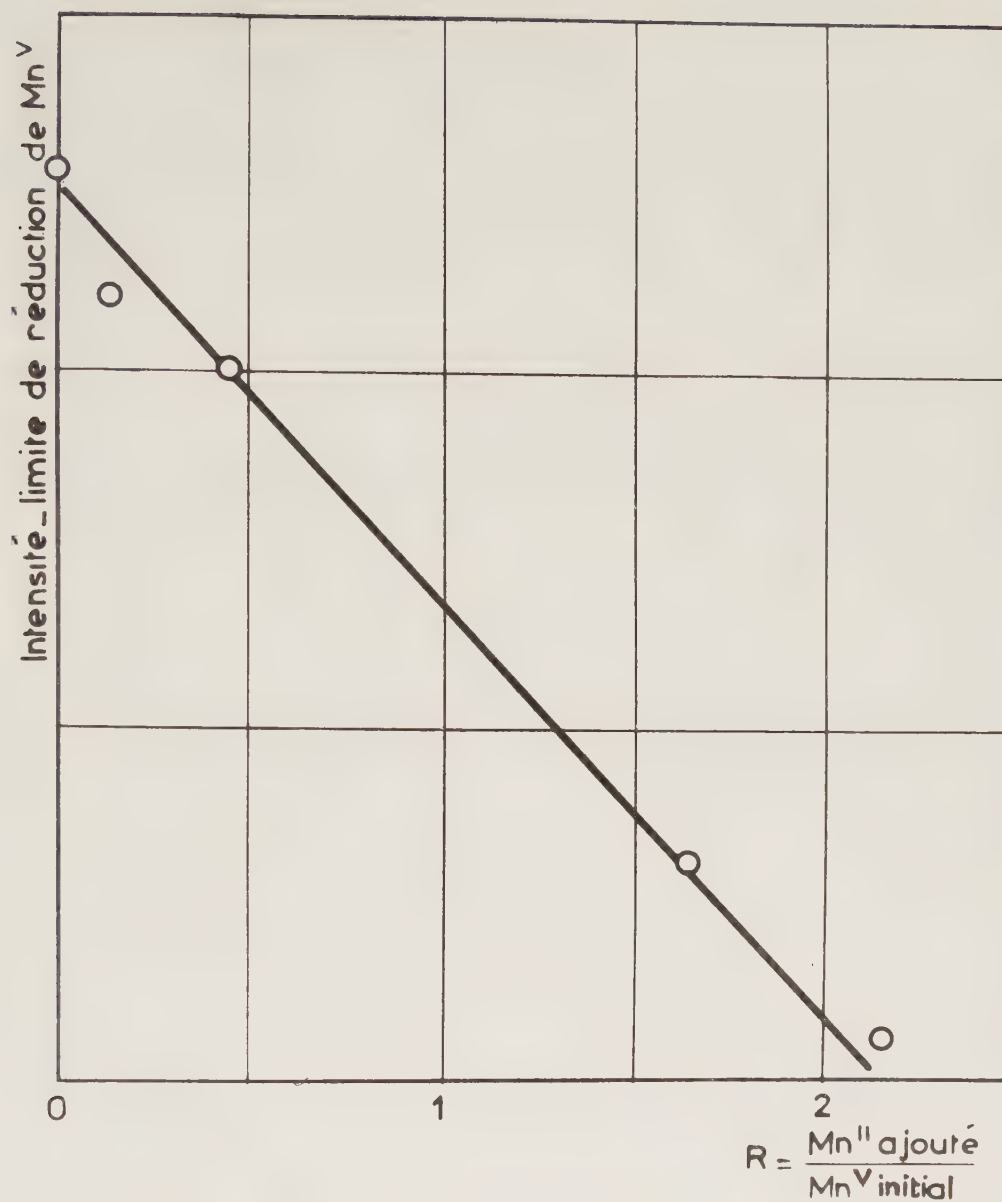


Fig. 23. Décroissance du courant-limite de diffusion des ions MnO_4^{3-} au cours de l'addition de sulfate de manganèse(II) (solution très acide).



Pour caractériser cet équilibre, on définit la constante d'acidité :

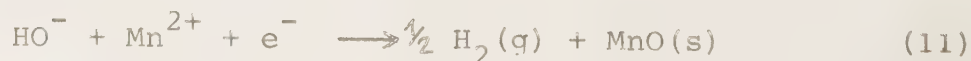
$$K_A = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Mn}^{2+}]} \quad (10)$$

Nous avons cherché à déterminer la valeur de cette constante dans le milieu utilisé, en mesurant la solubilité des ions Mn^{2+} dans une solution de pH_2O fixé et connu; pour cela, nous avons suivi la variation du courant-limite d'oxydation de ces ions à une micro-électrode de nickel tournante (en principe proportionnel à leur concentration) lors d'additions successives de MnSO_4 soigneusement déshydraté. La figure 24 représente cette variation, faisant apparaître une cassure qui correspond au début de précipitation de l'oxyde. D'après ce résultat, on calcule :

$$K_A \simeq 1,6$$

Ce caractère très acide de l'ion manganoux permet d'expliquer la modification de la courbe intensité-potentiel de réduction de l'eau résiduelle lorsqu'on sature la solution avec MnO (figure 25) : il apparaît une seconde vague, très proche de celle de réduction de H_2O , et très irrégulière, ce qui s'explique par l'observation d'un dépôt noirâtre sur l'électrode.

Cette seconde vague ne peut s'expliquer par la réduction des ions Mn^{2+} dissous à l'état de manganèse, métal beaucoup trop réducteur, mais plutôt par la formation d'hydrogène correspondant à la réduction du proton de l'ion HO^- en présence d'un accepteur assez fort des ions O^{2-} :



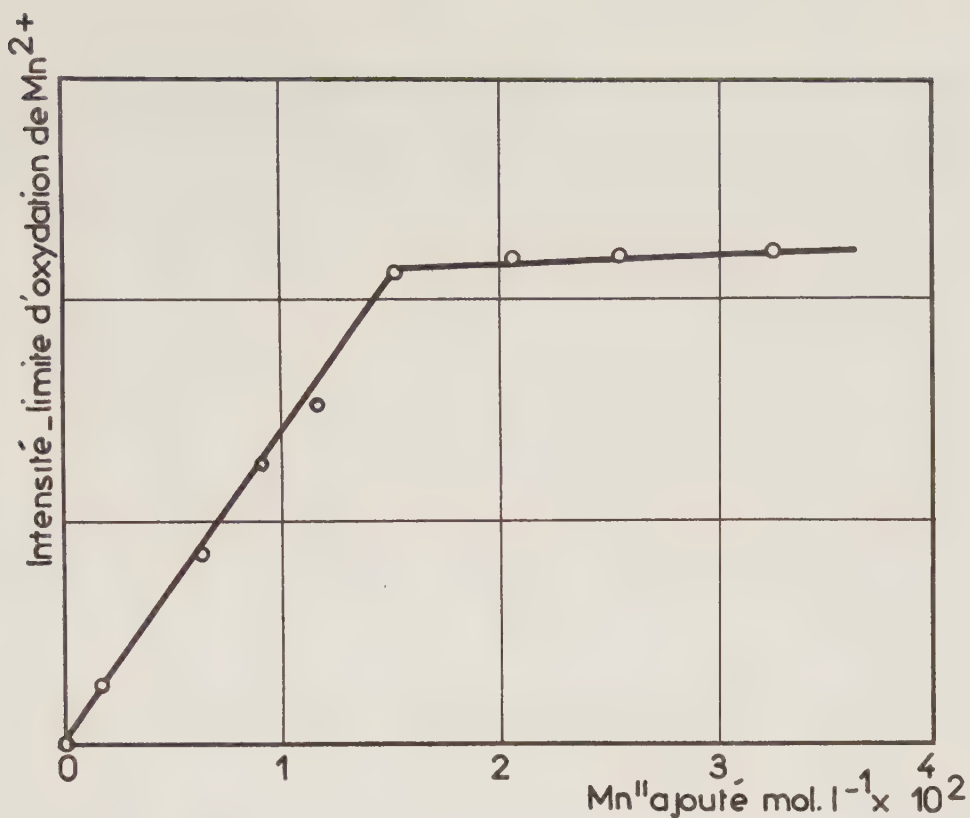


Fig. 24. Variation du courant-limite de diffusion des ions Mn^{2+} au cours de l'addition de sulfate de manganèse(II) dans une solution contenant H_2O à la concentration 0,0235 M.

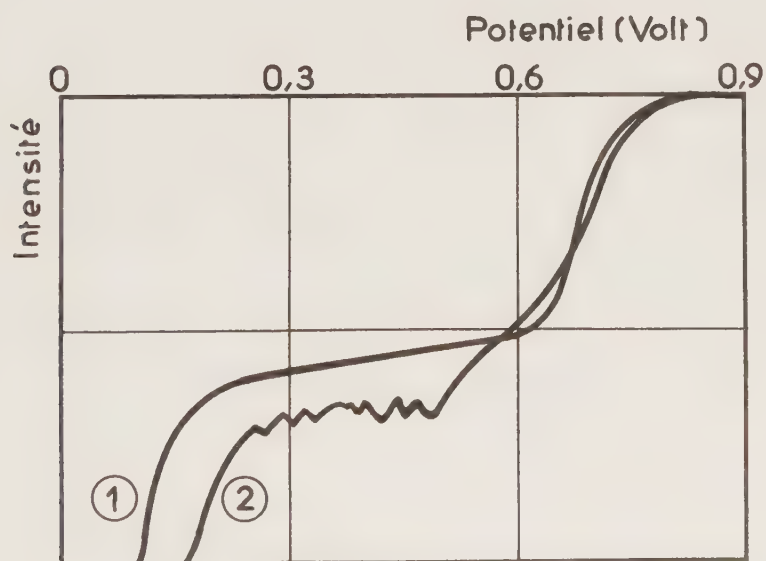


Fig. 25. Courbes intensité-potentiel à une micro-électrode de platine tournante dans une solution peu acide.
1. eau résiduelle 2. après saturation par MnO .

La position de ces deux vagues sur l'échelle de potentiel confirme d'ailleurs cette interprétation. En effet, le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ de réduction de l'eau est relié à sa concentration en solution par la relation⁽⁸⁾ :

$$E_{1/2} = E^\circ (H_2O/H_2) + 0,050 \log [H_2O]_s$$

D'autre part, l'équation de la courbe intensité-potentiel de réduction de HO^- en présence de Mn^{2+} fonction des concentrations des espèces à l'électrode s'écrit :

$$E = E_1^\circ (HO^-/H_2) + 0,100 \log \frac{[Mn^{2+}]_{el}}{[H_2]_{el}^{1/2}}$$

en appelant $E_1^\circ (HO^-/H_2)$ le potentiel normal de la réaction (11).

Le potentiel correspondant au pied de cette seconde vague (début de la réaction) prend donc la forme :

$$E_p = E_1^\circ (HO^-/H_2) + 0,050 \log \frac{[Mn^{2+}]_s^2}{[H_2O]_s} - 0,050 \log 2$$

puisque, à ce potentiel, $[Mn^{2+}]_{el} = [Mn^{2+}]_s$ et que l'hydrogène formé à l'électrode ne provient que de la réduction de l'eau, soit :

$$[H_2]_{el} = \frac{i_{H_2O}}{2d_{H_2}} = \frac{[H_2O]_s}{2}$$

en appelant i_{H_2O} l'intensité du courant-limite de diffusion de l'eau, et d_{H_2} le coefficient de diffusion de l'hydrogène.

Nous en déduisons donc la différence :

$$E_{1/2} - E_p = E^\circ (H_2O/H_2) - E_1^\circ (HO^-/H_2) + 0,100 \log \frac{[H_2O]_s}{[Mn^{2+}]_s} - 0,050 \log 2$$

Etant donné, d'autre part, que les deux potentiels normaux sont reliés par l'intermédiaire de la constante d'acidité des ions Mn^{2+} :

$$E^\circ (\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) - E_1^\circ (\text{HO}^-/\text{H}_2) = 0,100 \text{ pK}_A$$

on obtient, quand la solution est saturée d'oxyde MnO

$$\left(\left[\text{Mn}^{2+} \right]_s = \frac{[\text{H}_2\text{O}]_s}{K_A} \right) \text{ la relation :}$$

$$E - E_p = 0,050 \log 2$$

Il y a donc une différence théorique de 15 mV entre le potentiel de demi-vague de réduction de l'eau, et le potentiel de début de réduction des ions HO^- en présence de Mn^{2+} . Elle est tout à fait compatible avec le résultat expérimental.

2. Dismutation de Mn(IV) .

La dismutation du dioxyde de manganèse, avec apparition de la coloration bleue de MnO_4^{3-} et du précipité de Mn_2O_3 , a été constatée comme en milieu plus acide. Au surplus, ici, nous avons pu déterminer l'augmentation de concentration d'eau due à cette réaction (7), par mesure de l'accroissement de hauteur de la vague de réduction à une micro-électrode tournante de platine. L'accroissement observé était légèrement inférieur mais néanmoins très voisin de celui correspondant à l'apparition de $3/4$ mole d'eau par mole de MnO_2 introduit.

III. MILIEU BASIQUE.

La détermination du comportement des différents états d'oxydation du Manganèse s'est révélée beaucoup plus délicate en milieu basique par suite de la grande sensibilité à l'oxydation de Mn(II) en présence d'ions

oxyde. Les propriétés suivantes ont été observées :

1. En présence d'ions oxyde O^{2-} libres, l'oxyde manganoux MnO est légèrement soluble, vraisemblablement sous forme d'ions manganite MnO_2^{2-} . La solution fournit une courbe intensité-potentiel à une micro-électrode tournante de platine (1, figure 26), qui ne présente qu'une seule vague d'oxydation (précédant les vagues dues à l'oxydation de O^{2-} lui-même et le pic d'oxydation du platine). La réduction observée correspond à la présence difficilement évitable d'ions MnO_4^{3-} , résultant de l'oxydation de $Mn(II)$ par les traces de peroxyde existant dans l'oxyde de sodium et dans la solution.
2. L'introduction des oxydes MnO_2 ou Mn_2O_3 provoque l'apparition de la coloration bleue caractéristique de l'ion MnO_4^{3-} . La courbe intensité-potentiel, dans un cas comme dans l'autre, présente une vague de réduction correspondant à l'hypomanganate et une vague d'oxydation correspondant au manganite (courbe 2, figure 26).

En laissant solidifier les solutions obtenues par introduction de Mn_2O_3 et en réintroduisant une partie du solide dans un eutectique fondu très acide, la coloration bleue disparaît et le précipité de Mn_2O_3 apparaît.

3. L'addition de permanganate en milieu basique fait apparaître des ions MnO_4^{3-} et peroxyde O_2^{2-} , qui ont été identifiés par leurs courbes intensité-potentiel de réduction (courbe 3, fig.26).

Les résultats décrits en 1 et 2 conduisent à admettre la dismutation du manganèse(III) - c'est-à-dire de Mn_2O_3 - en milieu basique, suivant les réactions :



ou bien, en milieu le plus fortement basique :



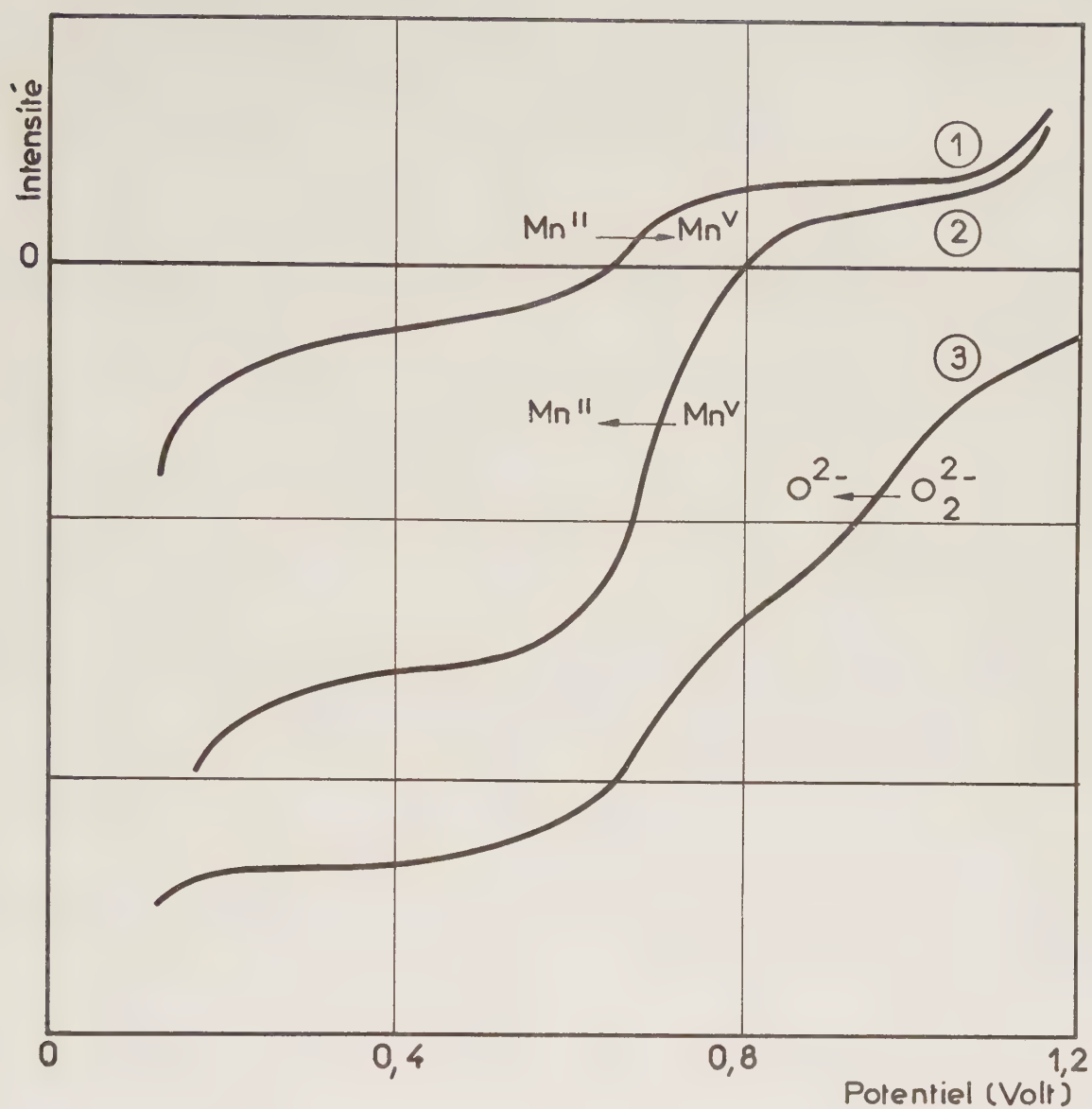


Fig. 26. Courbes intensité-potentiel à une micro-électrode de platine tournante dans une solution très basique (saturée d'oxyde de sodium).

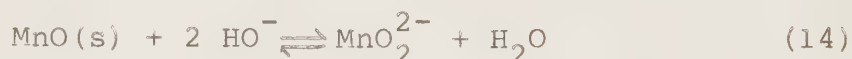
1. après addition de MnO .
2. après addition de Mn_2O_3 ou de MnO_2 .
3. après addition de permanganate de potassium.

IV. CONCLUSION. ETABLISSEMENT D'UN DIAGRAMME APPROXIMATIF E - pH₂O.

A. Les propriétés observées peuvent être classées et complétées de la manière suivante :

1. Propriétés acides-bases des différents états d'oxydation du manganèse.

Seul Mn(II) présente des formes différentes selon l'acidité : Mn²⁺ en milieu très acide, MnO₂²⁻ en milieu très basique, MnO insoluble dans le domaine intermédiaire. La constante d'acidité de Mn²⁺ a été déterminée, $K_A \simeq 1,6$, permettant d'évaluer une solubilité apparente de Mn(II) voisine de $6,3 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ à pH₂O = 0 et de 5 M à pH₂O = -0,9 (soit dans l'eutectique fondu sans déshydratation préalable et à l'atmosphère libre). La seconde constante d'acidité, correspond à l'équilibre :



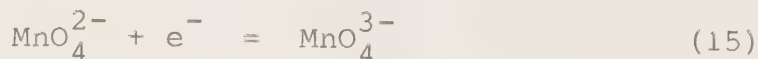
n'a pu être déterminée; son ordre de grandeur est $10^{-12,5}$ à $10^{-13} \text{ (mol}^2 \text{l}^{-2})$.

Mn(III), Mn(V) et Mn(VI) se présentent sous les formes uniques respectives Mn₂O₃ (insoluble), MnO₄³⁻ et MnO₄²⁻, dans tous le domaine d'acidité accessible.

2. Propriétés oxydo-réductrices.

Les couples oxydo-réducteurs possibles sont les suivants :

- En milieu acide :



- En milieu peu acide et neutre : systèmes (16) et :



- En milieu basique :



- En milieu très basique :



Les potentiels normaux de ces systèmes ont été évalués par rapport au potentiel de l'électrode normale au sodium (ENS), en exploitant à la fois les résultats expérimentaux décrits ci-dessus et des données thermodynamiques.

a) Des données des tables thermochimiques⁽¹⁵⁾, nous avons tiré ainsi (voir tableau I) :

- pour le couple $\text{Mn}(\text{s})/\text{MnO}(\text{s})$: $\Delta G_{\text{MnO}} = -83,178 \text{ kcal/mole}$:

$$E_0^\circ = -0,08 \text{ V} \quad (\text{à } p\text{O}^{2-} = 0)$$

- pour le couple (18) $\text{MnO}(\text{s})/\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s})$:

$$\Delta G_{\text{Mn}_2\text{O}_3} = -198,109 \text{ kcal/mole}$$

$$E_2^\circ = 1,03 \text{ V} \quad (\text{à } p\text{O}^{2-} = 0)$$

Compte tenu de la constante d'acidité de Mn^{2+} , on déduit de ces valeurs celles des potentiels normaux des couples $\text{Mn}(\text{s})/\text{Mn}^{2+}$, soit $0,505 \text{ V}$ à $p\text{H}_2\text{O} = 0$ (ce qui justifie la réduction de l'eau par le manganèse, puisque le potentiel normal de réduction de l'eau est de $0,78 \text{ V}$), et du couple (17)

$\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s})$, soit $E_1^\circ = 1,585 \text{ V}$ à $\text{pH}_2\text{O} = 0$.

b) Expérimentalement, le potentiel de demi-vague des courbes intensité-potentiel (réversibles) correspondant au couple (15) $\text{MnO}_4^{3-}/\text{MnO}_4^{2-}$ est voisin de $2,25 \text{ V}$; nous adopterons cette valeur pour potentiel normal approximatif du système.

Pour le système (20) $\text{MnO}_2^{2-}/\text{MnO}_4^{3-}$ en milieu très basique, le potentiel de demi-vague des courbes intensité-potentiel (réversibles) correspondantes est théoriquement voisin de la valeur du potentiel normal du système diminué de la valeur de $0,066 \log [\text{O}^{2-}]$. Comme $E_{1/2} \simeq 0,70 \text{ V}$ et $\log [\text{O}^{2-}] \simeq -1$, on obtient un potentiel normal voisin de $0,64 \text{ V}$ (à $\text{pO}^{2-} = 0$) .

Il ne manque plus alors qu'une seule valeur de potentiel normal, soit du système (16) soit du système (19) , pour pouvoir établir le diagramme $E - \text{pH}_2\text{O}$ complet. Le potentiel normal du système (19) pourrait être déduit de celui du système (20) et de la valeur de la constante d'acidité du couple $\text{MnO}(\text{s})/\text{MnO}_2^{2-}$; l'incertitude sur cette dernière, qui n'a pu être évaluée que d'une manière très grossière, conduit à un ordre de grandeur du potentiel normal du système (19) : environ $1,84 \text{ V}$ (à $\text{pH}_2\text{O} = 0$) . Il ne nous a pas semblé possible de tirer la valeur du potentiel normal du système (16) des courbes intensité-potentiel expérimentales (des figures 20 ou 22) , étant donné qu'il y a formation d'un dépôt d'oxyde à la surface de l'électrode. Elle se déduit néanmoins de la valeur du potentiel normal du système (19) : environ $1,96 \text{ V}$ (à $\text{pH}_2\text{O} = 0$) .

Cette valeur est compatible avec celle que l'on pourrait déduire de la courbe de dosage de MnO_4^{3-} par Mn^{2+} en milieu acide. L'écart à la quantitativité de la réaction de dosage est relié en effet aux potentiels normaux des systèmes $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s})$ et $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s})/\text{MnO}_4^{3-}$. La concentration de MnO_4^{3-} libre au point équivalent étant de l'ordre de 10^{-3} à $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (et celle de Mn^{2+} égale au double) , la valeur du potentiel normal du couple $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s})/\text{MnO}_4^{3-}$ qu'on en déduit est du même ordre que celle mentionnée ci-dessus.

B. A partir de cet ensemble de valeurs, la construction du diagramme $E - \text{pH}_2\text{O}$ s'effectue de la manière suivante :

1. Variation de potentiel du couple $\text{Mn}/\text{Mn(II)}$ en milieu basique :

$$E = 0,495 \text{ V} - 0,050 \text{ pH}_2\text{O} \quad (20')$$

2. Variation de potentiel du couple $\text{Mn(II)}/\text{Mn(III)}$:
- en milieu très acide :

$$E = 1,585 \text{ V} - 0,150 \text{ pH}_2\text{O} - 0,100 \log [\text{Mn}^{2+}] \quad (17')$$

- en milieu peu acide :

$$E = 1,605 \text{ V} - 0,050 \text{ pH}_2\text{O} \quad (18')$$

3. Variation de potentiel du couple $\text{Mn(III)}/\text{Mn(V)}$:
- en milieu acide :

$$E = 1,96 \text{ V} - 0,125 \text{ pH}_2\text{O} + 0,050 \log [\text{MnO}_4^{3-}] \quad (16')$$

4. Variation de potentiel du couple $\text{Mn(II)}/\text{Mn(V)}$:
- en milieu basique :

$$E = 1,84 \text{ V} - 0,100 \text{ pH}_2\text{O} + 0,033 \log [\text{MnO}_4^{3-}] \quad (19')$$

- en milieu très basique :

$$E = 1,405 \text{ V} - 0,066 \text{ pH}_2\text{O} + 0,033 \log \frac{[\text{MnO}_4^{3-}]}{[\text{MnO}_2^{2-}]} \quad (21')$$

5. Variation de potentiel du couple $\text{Mn(V)}/\text{Mn(VII)}$:
- en milieu très acide :

$$E = 2,25 \text{ V} + 0,100 \log \frac{[\text{MnO}_4^{2-}]}{[\text{MnO}_4^{3-}]} \quad (15')$$

Le diagramme représentant ces différentes variations est représenté figure 27 .

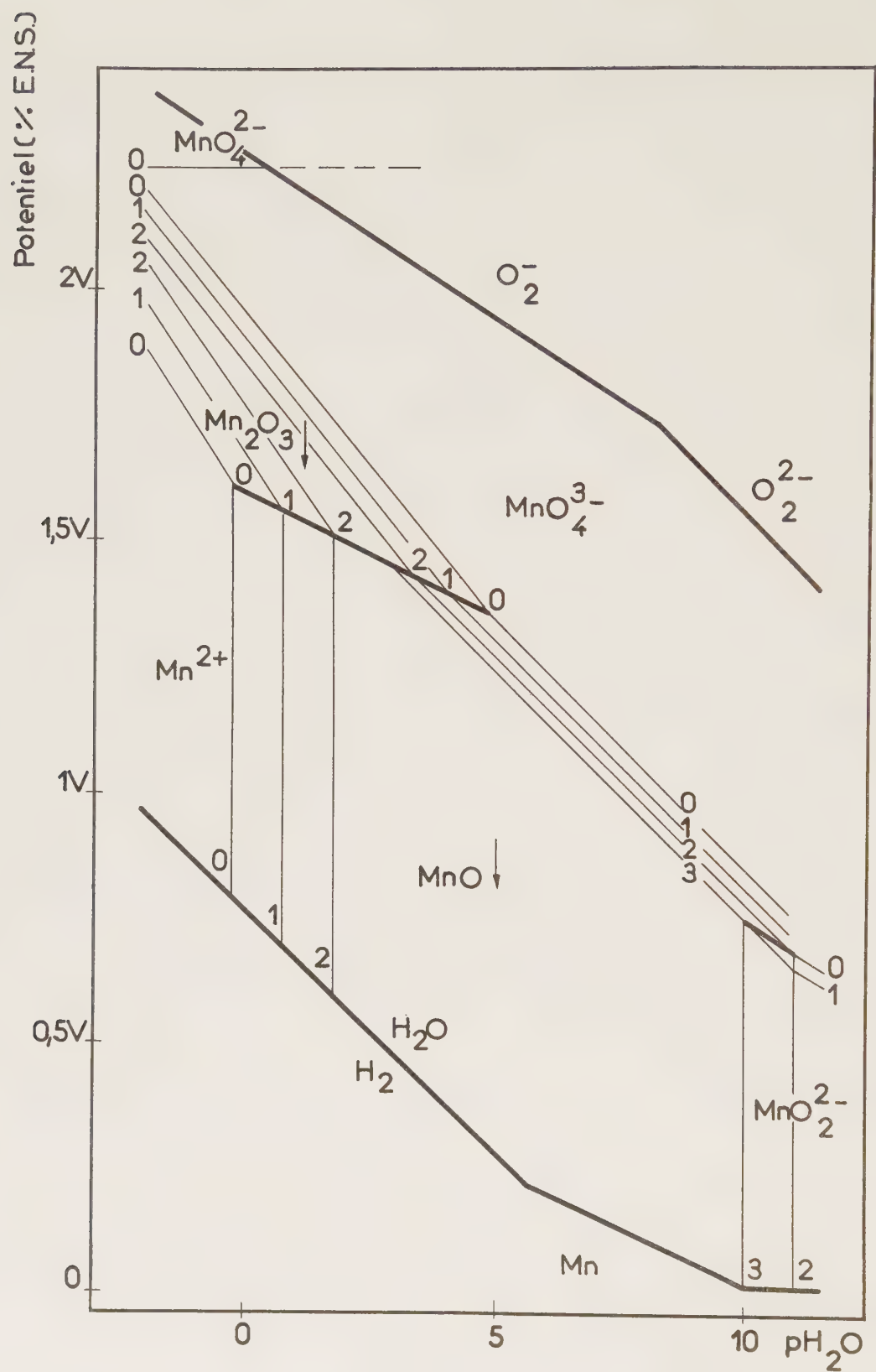


Fig. 27. Diagramme potentiel-pH₂O du manganèse dans l'eutectique NaOH + KOH fondu à 227 °C.

CHAPITRE VI

QUELQUES PROPRIETES DU PLOMB

Il existe quelques études sur le comportement du plomb en solution dans les hydroxydes alcalins fondus. C'est ainsi que SPERANSKAYA⁽³⁸⁾ a mis en évidence dans la soude fondue à 800-830 °C, lors de l'étude du système NaOH-PbO, la formation d'un composé Na_2PbO_2 , s'accompagnant d'un dégagement d'eau. Plusieurs auteurs se sont penchés sur le problème de la décharge d'électrodes de PbO_2 . DELIMARSKII et coll.⁽³⁹⁾ ont observé une réduction en deux étapes, l'une correspondant à la transition Pb^{2+}/Pb , l'autre attribuée à la réduction d'un complexe. Dans l'eutectique NaOH + KOH décrit par HEVFSY, MARTINYUK et LUKOVCEV⁽³¹⁾ ont également mis en évidence une réduction en deux étapes, PbO_2 étant d'abord réduit à l'état de Pb_3O_4 , et ensuite de PbO. De plus, la capacité de l'électrode diminue avec le temps de contact avec la solution, phénomène attribué à la décomposition thermique de PbO_2 .

D'autre part, la tendance du plomb à constituer des composés intermétalliques solubles a été mise à profit pour la réalisation d'opérations de purification de métaux dans la soude fondue⁽⁴⁰⁾.

Nous avons étudié dans l'eutectique soude-potasse fondu les propriétés de l'état d'oxydation(II) en milieu acide.

I. ETAT D'OXYDATION + 2.

L'existence en solution de l'état d'oxydation + 2 du plomb a été mise en évidence par oxydation coulométrique à intensité constante d'un fil de plomb. La perte de poids de ce fil correspond à mieux de 2 % près à un échange de 2 électrons. Les courbes intensité-potentiel obtenues

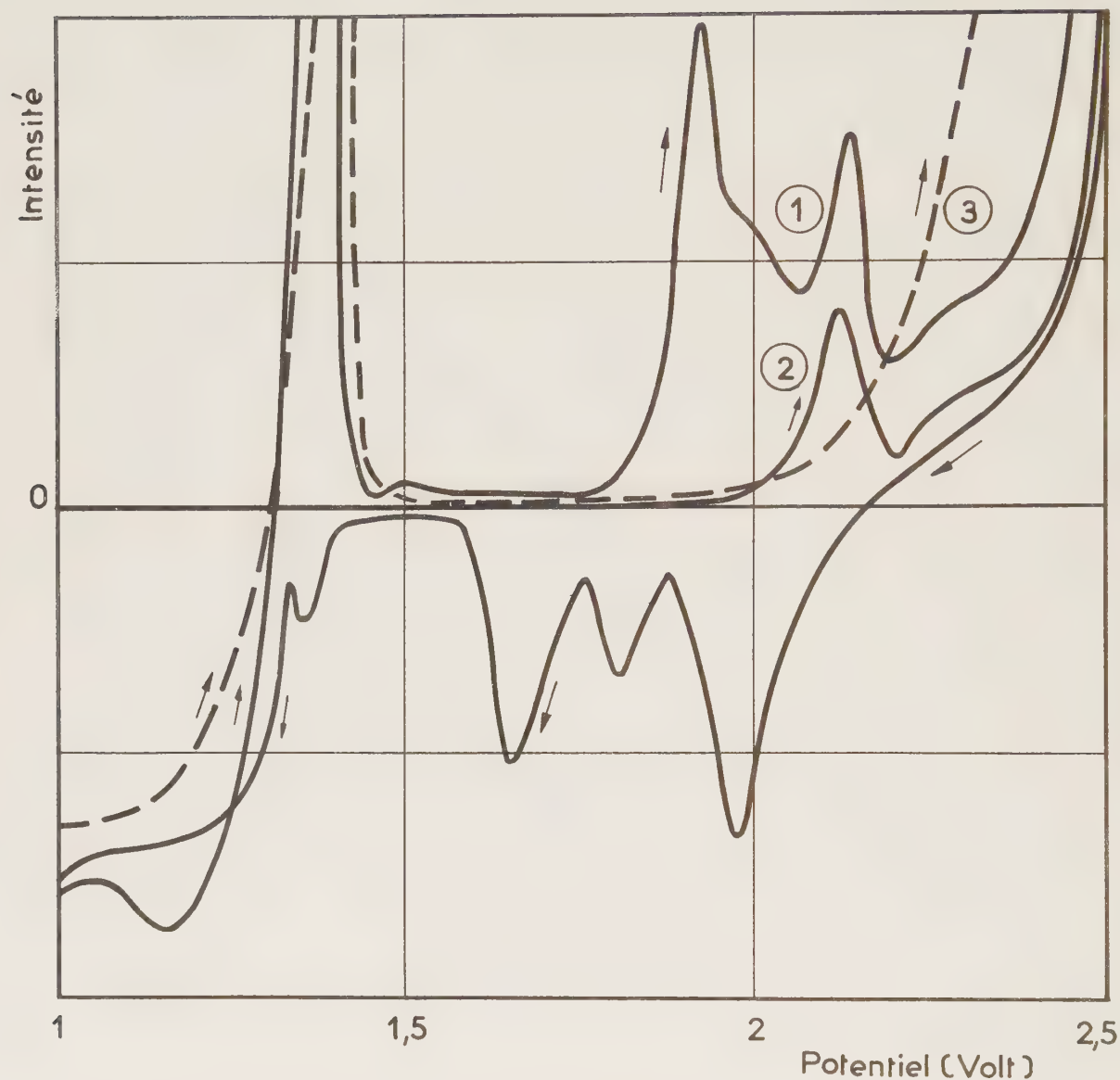


Fig. 28. Courbes intensité-potentiel obtenues dans une solution très acide d'ions Pb^{2+} .

1. A une électrode de platine ayant été recouverte d'un dépôt de plomb.
2. A une électrode de platine poli.
3. A une électrode de carbone vitreux.

à une micro-électrode tournante de platine dans une solution très acide d'ions Pb^{2+} sont représentées sur la figure 28 . Elles diffèrent sensiblement selon le sens du balayage de potentiel. La réduction des ions Pb^{2+} conduit à la formation de plomb métallique, qui se dépose sous forme de dendrites peu adhérentes sur l'électrode; le courant de diffusion varie donc constamment par suite des variations de surface de l'électrode.

En revenant vers les potentiels croissants (courbe 1) , le plomb déposé est réoxydé, en provoquant l'apparition d'un "pic" de courant. A des potentiels plus oxydants, d'autres pics d'oxydation sont enregistrés, dont le nombre et la taille sont variables. C'est ainsi que la courbe voltampérométrique obtenue à une électrode de platine n'ayant pas fonctionné en réduction (courbe 2) ne présente qu'un pic de courant anodique. Ce phénomène semble indiquer une transformation de la surface de l'électrode lors du dépôt de plomb métallique. Il est confirmé par le tracé de la même courbe à une électrode de carbone vitreux (courbe 3) ; celle-ci ne montre en effet que le seul pic de réoxydation du plomb déposé. Le platine intervient donc vraisemblablement dans ces phénomènes d'oxydation par un processus que nous n'avons pas explicité.

Potentiel normal du couple Pb/Pb^{2+} .

Le potentiel normal du couple Pb/Pb^{2+} a été déterminé par potentiométrie à l'aide d'une électrode de plomb. Les ions Pb^{2+} ont été introduits en solution, soit coulométriquement par oxydation d'un fil de plomb, soit par addition de chlorure de plomb. Le potentiel d'équilibre est de la forme :

$$E = E^{\circ} + 0,050 \log [\text{Pb}^{2+}]$$

La courbe $E = f(\log [\text{Pb}^{2+}])$ obtenue est bien linéaire et la pente sensiblement égale à 0,050 V , mettant en évidence la "réversibilité" du système (fig. 29) . Par extrapolation à la concentration 1 M , le potentiel normal s'en déduit :

$$E^0 = 1,44 \text{ V} \quad (\text{à } 0,05 \text{ V près}).$$

Constante d'acidité des ions Pb^{2+} .

Par déshydratation d'une solution acide d'ions Pb^{2+} il apparaît un précipité jaune de PbO , formé selon la réaction :



Les ions Pb^{2+} manifestent ainsi un caractère acide; la constante d'acidité est de la forme :

$$K_A = \frac{[\text{PbO}]}{[\text{Pb}^{2+}]}$$

Nous avons cherché à déterminer la valeur de cette constante par la mesure de la solubilité des ions Pb^{2+} dans un milieu d'acidité fixée et connue (méthode analogue à celle utilisée pour la détermination de la constante d'acidité des ions Mn^{2+}). Il suffit, en principe, de mesurer la variation du courant-limite de diffusion des ions Pb^{2+} au cours de l'addition de PbCl_2 anhydre. En fait, le dépôt de plomb sous forme de dendrites sur l'électrode de platine, lors du tracé de la courbe de réduction des ions Pb^{2+} , ne permet pas de déterminer le courant de diffusion avec précision. Nous avons donc fait appel à la chronopotentiométrie, à une électrode de carbone vitreux. L'intensité du courant de réduction imposé est faible, et le temps d'électrolyse très court (de l'ordre de quelques dixièmes de seconde à quelques secondes), si bien que la quantité de plomb déposée sur l'électrode est très faible et ne change pas de façon appréciable la surface de l'électrode.

Rappelons les équations fondamentales de la chronopotentiométrie⁽⁴¹⁾ :

- l'équation de KARAOGLANOFF, reliant le potentiel pris par l'électrode au temps t - compté à partir du début de

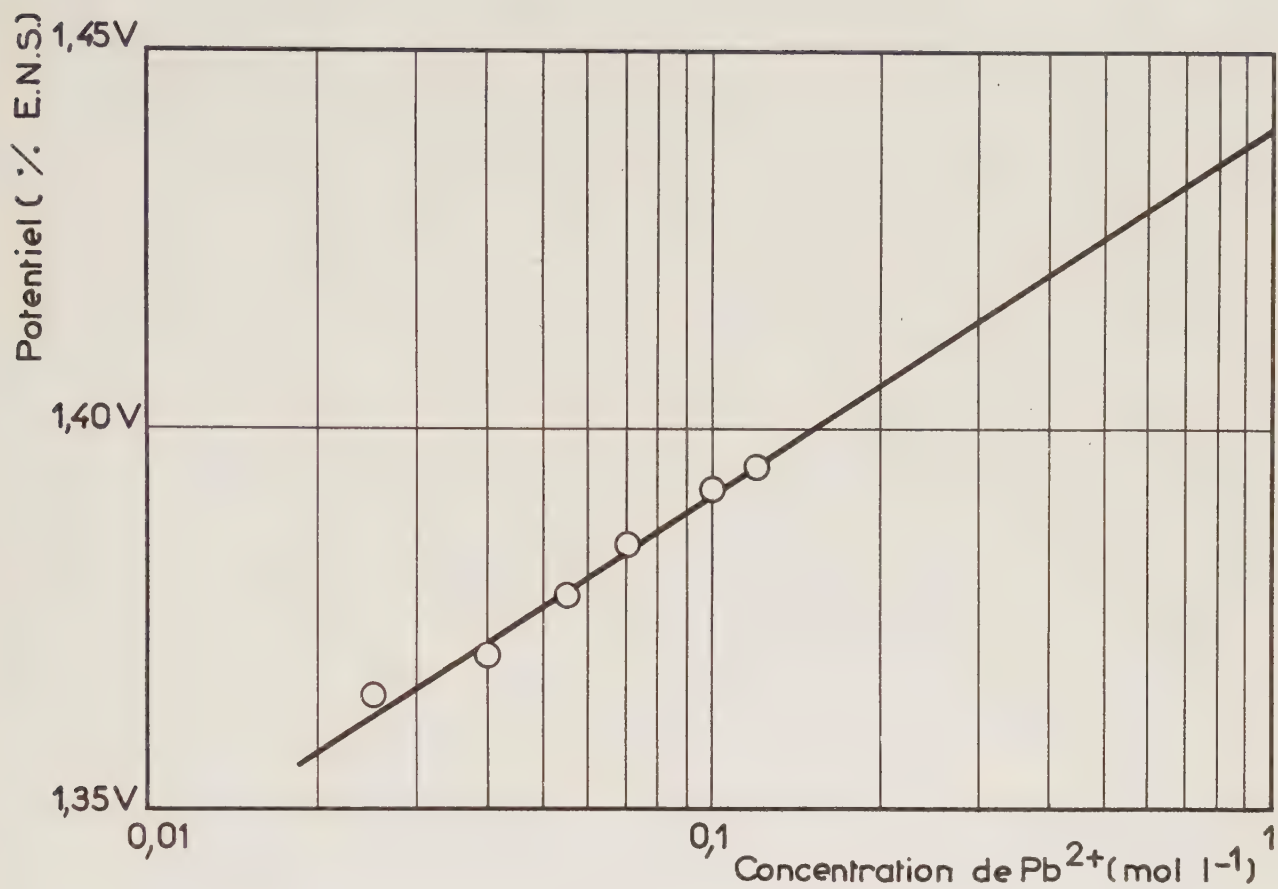


Fig. 29. Variation du potentiel d'équilibre d'une électrode de plomb plongeant dans des solutions acides de concentration croissante d'ions Pb^{2+} .

l'électrolyse :

$$E = E_{v/4} + \frac{RT}{nf} \ln \left[\left(\frac{t}{\tau} \right)^{1/2} - 1 \right]$$

- la relation de SAND , reliant le temps de transition τ à la concentration de l'espèce électroactive :

$$\tau^{1/2} = \frac{\pi^{1/2} n S F C_0 D_0^{1/2}}{2 i_0}$$

S = surface de l'électrode,

C_0 = concentration de la substance électroactive,

D_0 = coefficient de diffusion de la substance électroactive,

i_0 = intensité du courant d'électrolyse.

Pour des conditions expérimentales données, la racine-carrée du temps de transition est donc proportionnelle à la concentration C_0 .

La figure 30 représente un chronopotentiogramme obtenu dans une solution de Pb^{2+} . Les lois théoriques sont bien vérifiées; on remarque notamment que si l'on inverse le courant d'électrolyse i_0 , le plomb déposé à la surface de l'électrode est réoxydé, et le temps de transition de réoxydation τ_R est égal au temps d'électrolyse précédent. La chronopotentiométrie est donc une méthode tout à fait utilisable dans ce solvant.

La variation de la concentration d'ions Pb^{2+} dissous au cours de l'addition de $PbCl_2$ à une solution contenant H_2O 0,055 M est représentée sur la figure 31. La courbe présente une cassure correspondant au début de précipitation de l'oxyde de plomb. D'après ce résultat, on calcule :

$$K_A = 2,6$$

Cette valeur est confirmée par celle que l'on peut déduire

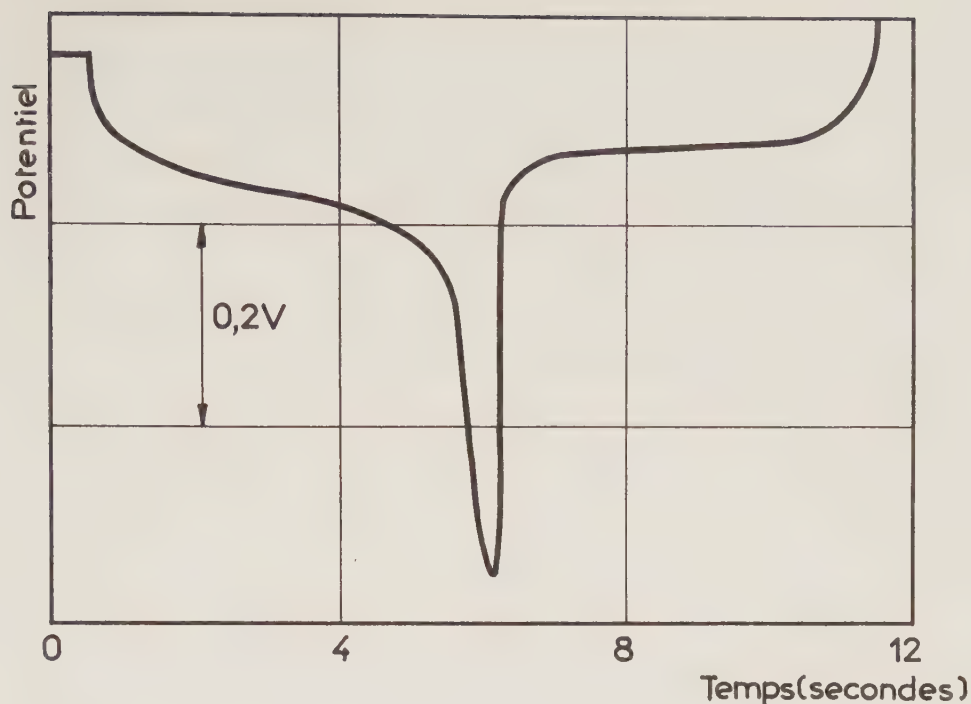


Fig. 30. Chronopotentiogramme à une électrode de carbone vitreux plongeant dans une solution acide d'ions Pb^{2+} (réduction de Pb^{2+} , et réoxydation du plomb déposé).

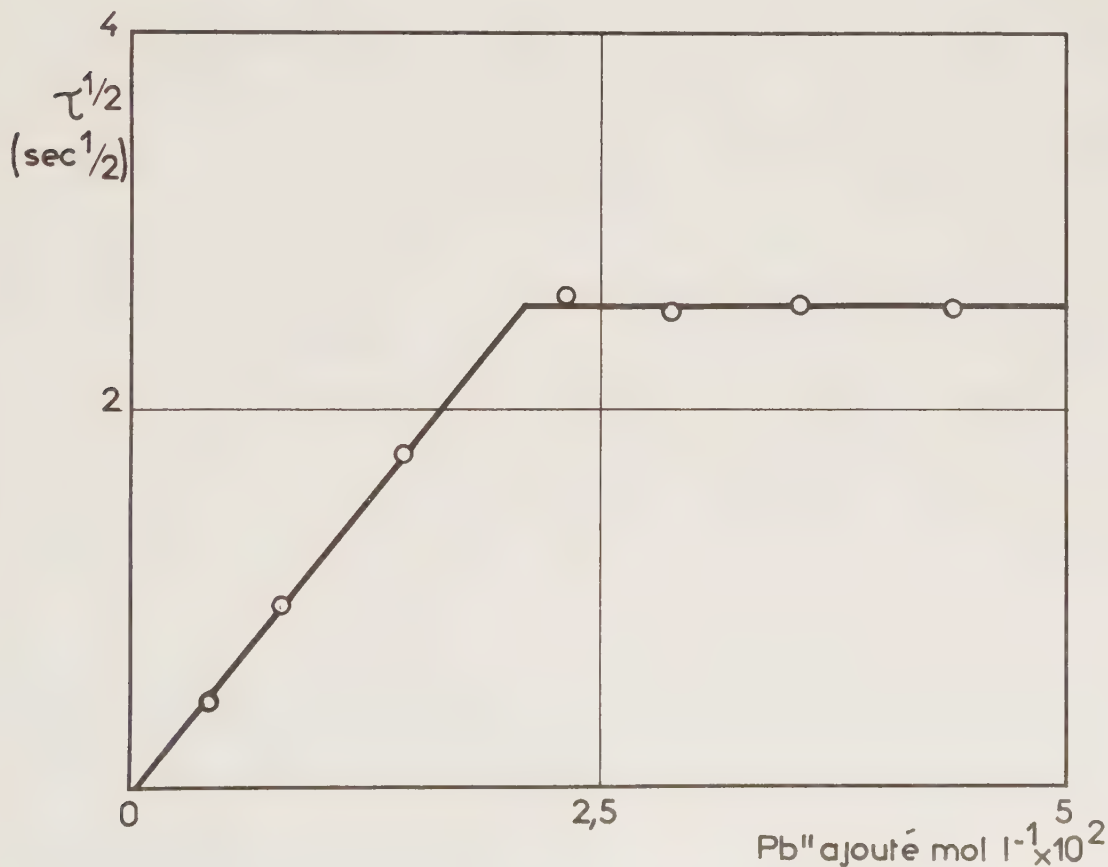


Fig. 31. Variation du temps de transition de réduction des ions Pb^{2+} au cours de l'addition de chlorure de plomb(II) dans une solution contenant H_2O à la concentration 0.055 M.

de l'utilisation des données thermodynamiques. La valeur du potentiel normal du système Pb/PbO a été déterminée à l'aide de la variation d'enthalpie libre de formation de PbO à partir du plomb métallique et d'oxygène (voir tableau IV) : elle est égale à $0,84 \text{ V}$ à $p\text{O}^{2-} = 0$.

Cette valeur, comparée à celle du potentiel normal du système Pb/Pb^{2+} , fournit la valeur de la constante d'acidité des ions Pb^{2+} .

$$K_A = 3,15$$

Cette valeur est très voisine de celle déterminée expérimentalement, ce qui justifie à nouveau l'utilisation des données thermodynamiques pour la détermination des constantes d'acidité.

II. ETATS D'OXYDATION SUPERIEURS.

L'oxydation d'une solution d'ions Pb^{2+} par l'oxygène conduit à la formation d'un précipité jaune clair; simultanément la concentration d'ions Pb^{2+} en solution diminue. La même réaction d'oxydation de Pb^{2+} est produite par l'addition de peroxyde de sodium. Celui-ci subit une dismutation en milieu acide pour se transformer en superoxyde. La quantité de superoxyde formé correspond aux deux tiers de celle de peroxyde ajouté.

La variation de la concentration des ions Pb^{2+} au cours d'additions successives de peroxyde de sodium a été mesurée par chronopotentiométrie. La figure 32 représente la variation de $\tau^{1/2}$ en fonction du rapport R de la quantité de superoxyde ajouté à la quantité de Pb^{2+} initiale. L'oxydation totale correspond sensiblement à un rapport $R = 2/3$. Les ions superoxyde échangeant trois électrons par ion réduit, les ions Pb^{2+} sont donc oxydés à l'état $+ \text{IV}$.

L'oxydation directe d'une solution

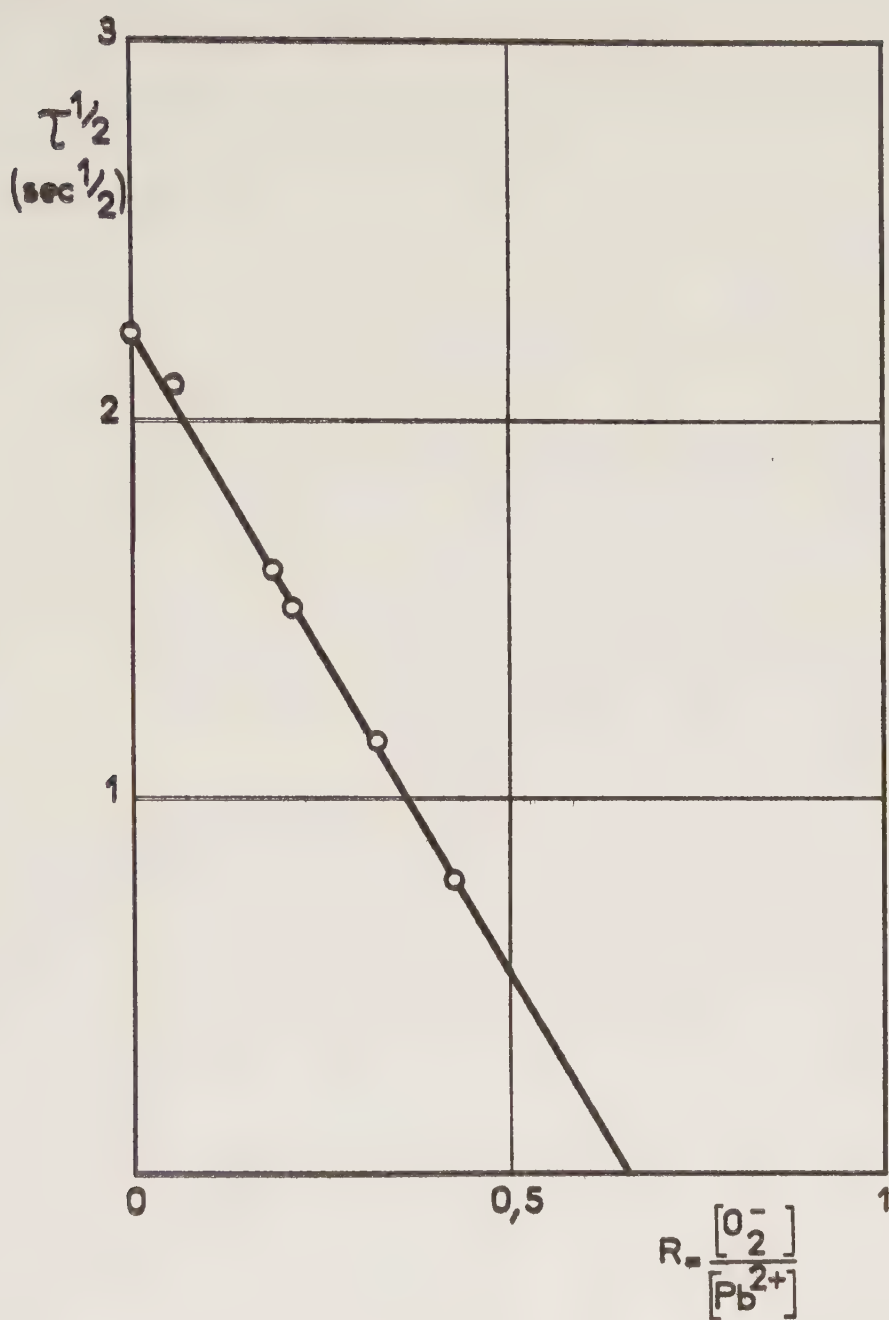


Fig. 32. Décroissance du temps de transition de réduction des ions Pb^{2+} au cours de l'addition de superoxyde de sodium.

de Pb^{2+} par électrolyse à intensité constante à une électrode de platine est par contre impossible. L'électrode de platine se recouvre d'un précipité noir - vraisemblablement PbO_2 - et l'électrolyse conduit directement à l'oxydation du solvant avec dégagement d'oxygène. La quantité de Pb^{2+} oxydé est très faible.

Le plomb(IV) , introduit directement en solution, donne lieu aux réactions suivantes :

1. L'oxyde Pb_3O_4 , introduit en solution, change de couleur et se transforme en un fin précipité jaune, d'aspect analogue au précipité formé par oxydation de Pb^{2+} . La courbe intensité-potentiel obtenue à une micro-électrode tournante de platine dans cette solution permet de mettre en évidence la présence d'ions Pb^{2+} . Il y a donc dissolution des ions Pb^{2+} de l'oxyde Pb_3O_4 , selon la réaction :



2. Le dioxyde de plomb est insoluble. Lorsqu'il est en contact avec la solution pendant un temps assez long (≥ 20 heures) , sa coloration, primitivement noire, évolue pour donner finalement un précipité jaune semblable à celui déjà observé qui est donc vraisemblablement une espèce de Pb(IV) différent de PbO_2 . Les courbes intensité-potentiel obtenues dans cette solution ne montrent qu'une très faible concentration d'ions Pb^{2+} , attribuables aux traces de Pb(II) contenues dans le dioxyde de plomb commercial. Elles ne subissent aucune modification au cours du temps.

3. La décharge d'une électrode de PbO_2 , préparé par dépôt électrolytique sur une électrode de platine dans une solution aqueuse à 35 % de nitrate de plomb, a été effectuée de deux manières différentes.

- A intensité-constante, l'enregistrement du potentiel de l'électrode en fonction du temps d'électrolyse fournit une courbe présentant deux paliers de

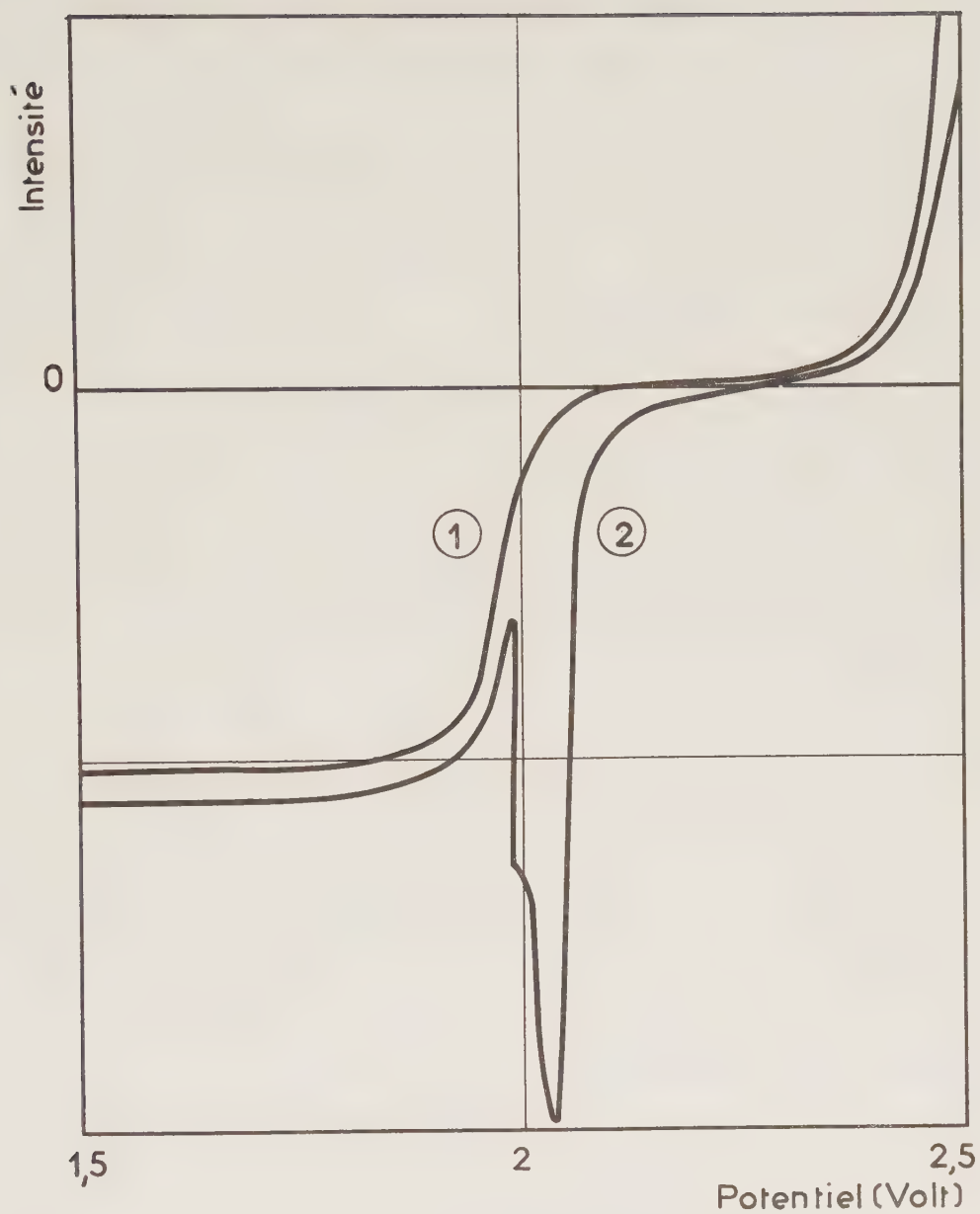


Fig. 33. Courbes intensité-potentiel dans une solution d'ions O_2^- .

1. A une électrode de platine.
2. A une électrode de PbO_2 .

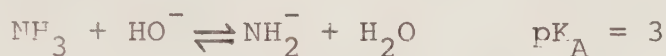
TABLEAU RECAPITULATIF DES DIVERSES CONSTANTES
DETERMINEES DANS L'EUTECTIQUE NaOH + KOH (à 500 K)^(a)

PROPRIETES ACIDES-BASES.

Anion hydroxyde du solvant :



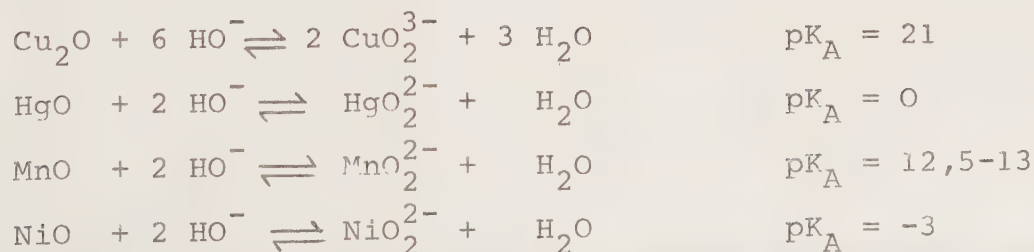
Couple acide-base :



Oxydes métalliques peu solubles :

1. Cations M^+	$K_A = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{M}^+]}^2$	2. Cation M^{2+}	$K_A = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{M}^{2+}]}$
Ag^+	-2	Pa^{3+}	5,1
AlO^+	-3	Be_2O^{2+}	1,6
AuO^+	-3	Ca^{2+}	3
Cu^+	0,8	Cu^{2+}	0,7
Li^+	6,5	Mg^{2+}	-0,3
		Mn^{2+}	-0,2
		Ni^{2+}	-3
		Pb^{2+}	-0,4
		Sr^{2+}	4
		Zn^{2+}	0,5

3. Dissolution des oxydes :



(a) Valeurs déduites de nos mesures et de celles de GORET⁽⁸⁾.

POTENTIELS NORMAUX DE SYSTEMES OXYDO-REDUCTEURS (% E.N.S.)

	E° (Volt)		E° (Volt)
Ag/Ag ⁺	2,3	Mn/Mn ²⁺	0,51
Al/AlO ⁺	-0,275	Mn ²⁺ /Mn ₂ O ₃	1,58
Au/AuO ⁺	2,4	Mn ₂ O ₃ /MnO ₄ ³⁻	1,96
Ba/Ba ²⁺	-0,60	MnO/MnO ₄ ³⁻	1,84
Ca/Ca ²⁺	-0,855	MnO ₂ ²⁻ /MnO ₄ ³⁻	1,405
Cu/Cu ⁺	1,58	MnO ₄ ³⁻ /MnO ₄ ²⁻	2,25
Cu ⁺ /Cu ²⁺	1,80	Na/Na ⁺	0
Cu/CuO ₂ ³⁻	2,67	Ni/Ni ²⁺	1,4
H ₂ /H ₂ O	0,78	Ni/NiO ₂ ²⁻	1,80
Hg/HgO ₂ ²⁻	2,09	NiO ₂ ²⁻ /NiO ₂	1,05
Li/Li ⁺	-0,80	O ₂ ²⁻ /O ₂ ²⁻	2,55
Mg/Mg ²⁺	-0,53	O ₂ ²⁻ /O ₂ ⁻	1,75
		Pb/Pb ²⁺	1,44
		Sr/Sr ²⁺	-0,705
		Zn/Zn ²⁺	0,73

Toutes ces valeurs sont déterminées à pH₂O = 0

CONCLUSIONS

Les conséquences des diagrammes potentiel-acidité dans les hydroxydes fondus sont nombreuses et importantes. Ils fournissent, en effet, une vue d'ensemble sur les propriétés d'un élément, en fonction du pouvoir oxydant et de l'acidité des solutions : domaine d'existence des différentes espèces, et principalement zones d'insolubilité des oxydes.

Ils sont donc absolument indispensables pour les études de corrosion des métaux. Ils mettent en évidence, en effet, les zones d'immunité d'un métal, et permettent de prévoir les conditions à observer pour l'obtenir : protection cathodique, ou addition de substances chimiques réductrices. On considère, généralement, qu'un métal est inattaqué lorsque la concentration de ses ions en équilibre est inférieure à 10^{-6} M. En dehors de ces zones d'immunité, le métal est corrodé. Néanmoins, si l'état d'acidité de la solution est tel qu'il puisse se former un oxyde insoluble, la corrosion du métal peut être inhibée. Selon la nature du métal, la couche superficielle d'oxyde déposée à sa surface peut s'avérer suffisamment cohérente et adhérente pour empêcher une attaque plus profonde. Cette passivation du métal ne peut être déterminée que par une étude expérimentale.

Nous exposerons les conséquences que l'on peut tirer de nos résultats et de ceux de GORET⁽⁸⁾. Les diagrammes potentiel-acidité du nickel, du platine, de l'argent et de l'or sont représentés sur la figure 34.

Les zones d'immunité de ces éléments, correspondant aux domaines de prédominance du métal, sont assez importantes. La passivation par dépôt d'oxydes est particulièrement nette dans le cas du nickel; les oxydes NiO et NiO₂ sont très adhérents et protègent le métal. Le nickel est donc pratiquement inattaquable dans les hydroxydes alcalins fondus, puisqu'il est soluble uniquement en milieu basique et moyennement oxydant. Ce phénomène explique son utilisation fréquente pour les fusions alcalines. Le même phénomène se produit pour le platine, dont les oxydes PtO et PtO₂ sont également

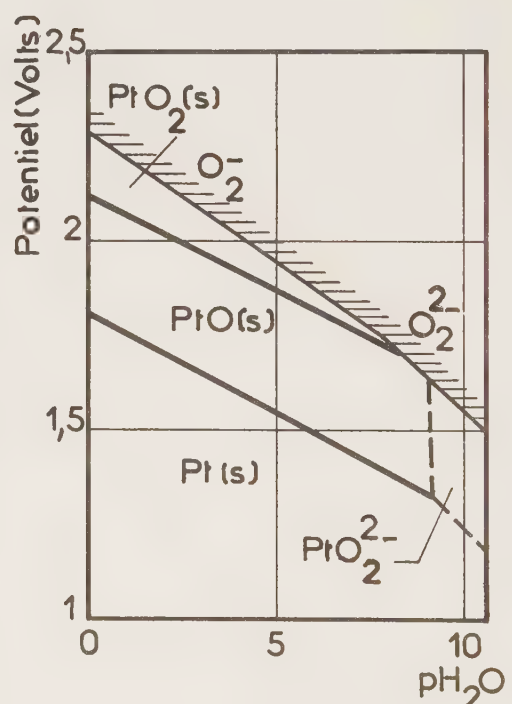
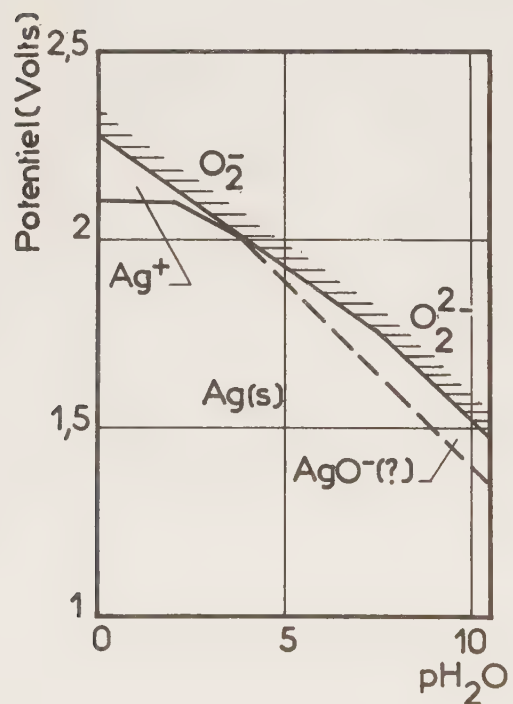
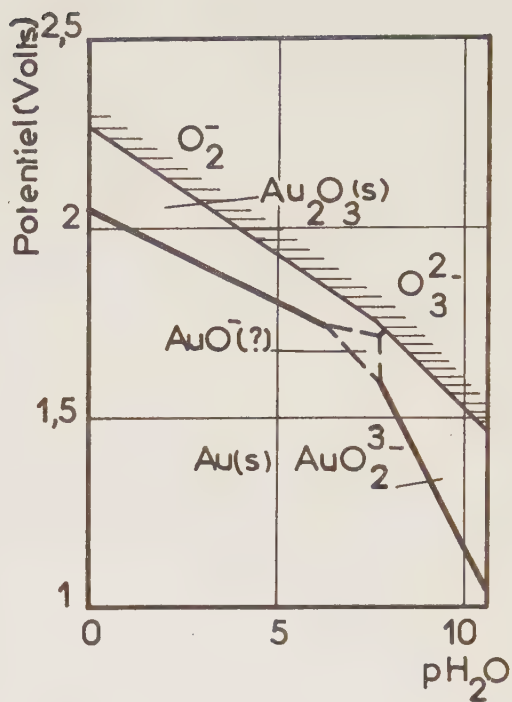
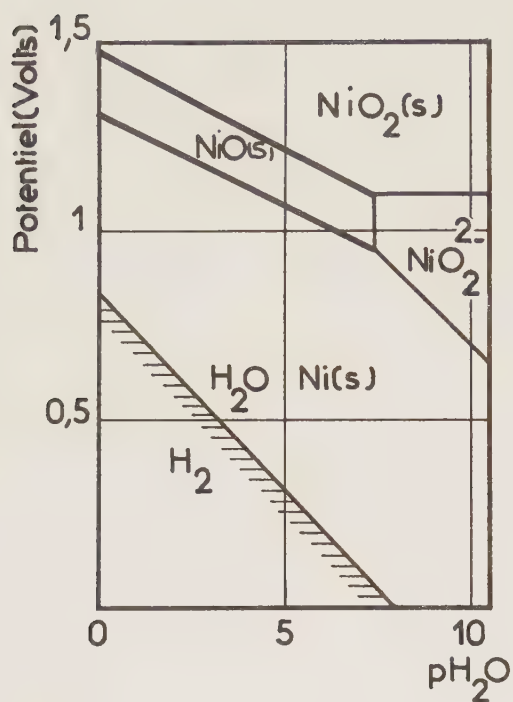


Fig. 34. Diagrammes potentiel-acidité du nickel, de l'or, de l'argent et du platine déduits des résultats de GORET⁽⁸⁾.

protecteurs. Dans le cas de l'argent, l'instabilité des oxydes formés - qui se décomposent en argent et hyperoxyde - contribue à son immunité. Des métaux dont nous avons nous-mêmes étudié le comportement, seul le mercure présente un domaine d'immunité notable en milieu acide. En milieu neutre par contre, le cuivre est passivé par formation d'une pellicule superficielle d'oxydes protecteurs. En présence d'oxyde, tous les métaux étudiés sont dissous, sauf le platine et le nickel en milieu oxydant. Pour éviter leur corrosion, il est donc nécessaire de procéder à une protection cathodique en leur appliquant un potentiel suffisamment faible, correspondant à leur zone d'immunité.

La comparaison des diagrammes de différents éléments permet également de prévoir les réactions possibles entre les différents constituants et les transformations résultant d'une action, soit sur l'acidité, soit sur l'oxydo-réduction. On peut ainsi envisager de dissoudre sélectivement certains des oxydes d'un mélange en modifiant la teneur en eau de la solution, ou en ajoutant un oxydant ou un réducteur. C'est le cas, par exemple, d'un mélange d'oxydes de cuivre et d'oxyde manganoux, qui sont insolubles en milieu peu acide. Par addition progressive d'eau, les oxydes de cuivre se dissolvent les premiers, et on peut ainsi séparer le cuivre du manganèse. Il est possible, par contre de dissoudre uniquement le manganèse en milieu peu acide par addition d'un oxydant. Le cuivre reste précipité, alors que le manganèse passe en solution sous la forme MnO_4^{3-} . Afin d'illustrer plus complètement le phénomène de dissolution des oxydes, nous faisons figurer, dans le tableau ci-dessous, les réactions observées dans trois grandes conditions d'attaque : sous atmosphère d'oxygène et d'eau (milieu oxydant et acide), sous atmosphère d'hydrogène et d'eau (milieu réducteur et acide) et en présence de peroxyde et d'oxyde de sodium en excès (milieu oxydant et basique).

Milieu	Oxydes solubles	Oxydes insolubles
oxydant acide	Cu , Mn	Ag , Au , Hg , Ni , Pt
réducteur acide	Mn	Ag , Au , Cu , Hg , Ni , Pt . (réduction à l'état métallique)
oxydant basique	Ag , Au , Cu , Hg , Mn .	Ni , Pt .

L'intérêt de la détermination des diagrammes potentiel-acidité pour les études de corrosion est donc évident. L'inconvénient majeur de ces diagrammes est qu'ils représentent des grandeurs à l'équilibre, ne conduisant donc à des informations valables qu'à l'équilibre. L'aspect cinétique des réactions n'est pas abordé. Ils présentent néanmoins un intérêt pratique souvent plus grand que les mêmes diagrammes en solution aqueuse car, par suite de l'importante élévation de température, l'établissement des équilibres est souvent rapide.

Ces diagrammes n'étant pas aisés à établir expérimentalement, nous avons vu que l'utilisation des données thermodynamiques est d'une aide très efficace. S'il n'est pas à conseiller de se fier à un diagramme purement thermodynamique par suite de l'ignorance totale de la nature réelle des espèces en solution, on peut néanmoins l'utiliser comme base de travail pour établir le diagramme réel; les valeurs calculées sont, sous certaines conditions, en effet très proches des valeurs expérimentales.

ANNEXE EXPERIMENTALE

SOLVANT.

Le solvant est constitué par l'eutectique binaire d'OTTO et SEWARD⁽¹⁰⁾ dont la composition en poids est la suivante :

NaOH 41 % KOH 59 %

La soude et la potasse utilisées sont des produits PROLABO R.P. de puretés respectives NaOH : 97 % et KOH : 85 % , les impuretés principales étant l'eau , 1 % et 13 % respectivement, et le carbonate 1,5 % . Pour réaliser l'eutectique il faut tenir compte de ces impuretés. Pratiquement nous avons utilisé deux mélanges, selon le volume du creuset employé : 39,5 g de KOH et 23,9 g de NaOH pour un volume total de mélange anhydre de 30 ml , et 52,5 g de KOH et 31,9 g de NaOH pour un volume de 40 ml (à 227 °C) .

PRODUITS.

L'oxyde de sodium utilisé est de deux provenances : "ALPHA INORGANICS" et "K and K" . Ces deux produits sont de pureté équivalente. Par exposition à l'air, ils se recouvrent rapidement de peroxyde. Leur pureté diminue donc constamment, et la quantité d'oxyde en solution (pour les solutions non saturées) est dosée au sein du solvant par addition d'eau.

Le peroxyde de sodium est un produit "MFPCI" contenant 95 à 98 % de peroxyde. Il a été dosé avant emploi par oxydation d'une solution d'iodure et titrage de l'iode par le thiosulfate.

Les sels sont introduits à l'état anhydre. Les nitrates et les acétates ont été proscrits

car possédant des propriétés oxydantes ou réductrices. Les autres sels ont été en général déshydratés par chauffage sous atmosphère d'azote sec. Les oxydes ont été calcinés à haute température. Les métaux suffisamment réducteurs peuvent éventuellement être utilisés pour introduire les cations métalliques par oxydation (cas du Manganèse) .

APPAREILLAGE.

1. Creusets utilisés comme récipients de l'eutectique fondu.

Le caractère corrosif des hydroxydes alcalins fondus pose un problème considérable en ce qui concerne le choix des matériaux utilisables. Les oxydes frités peuvent théoriquement être utilisés à la lumière des résultats des travaux de GORET . L'alumine en milieu neutre, la magnésie et l'oxyde de béryllium en milieu basique. La zircone, est inattaquée dans tout le domaine d'acidité à cette température. Malheureusement ces oxydes sont frittés, et c'est le liant qui est attaqué, ce qui provoque la désagrégation du solide. Le même problème se retrouve pour un creuset de spinelle $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$. Nous avons donc dû renoncer à l'emploi de ce genre de matériaux.

Les creusets métalliques, employés par GORET, pouvant être utilisés sont essentiellement l'or et le nickel. Néanmoins nous avons souvent retrouvé dans le cas du nickel, de cet élément en solution, ce qui est préjudiciable à l'étude d'autres corps. L'existence d'un alliage or-sodium nous a d'autre part incité à utiliser essentiellement deux matériaux spéciaux : le téflon et le carbone vitreux.

Le téflon résiste très bien au mélange fondu, hydraté ou riche en ions oxyde, mais son utilisation est limitée à la température de 250°C , au-dessus de laquelle il se décompose. Il ne résiste pas, d'autre part au sodium. La déshydratation des hydroxydes fondus y est donc impossible. Il est utilisé uniquement pour les études en milieu très acide.

Le carbone vitreux possède une

excellente résistance aux hydroxydes fondus. Nous avons utilisé des creusets de marque "Vitreous Carbons Ltd" et "Le Carbone Lorraine", qualité V25. Ce dernier semble posséder une résistance légèrement inférieure. Ce matériau peut être utilisé jusqu'à des températures de l'ordre de 1500 °C et a donc été le plus largement utilisé pour notre étude. Il présente néanmoins l'inconvénient de ne pas résister aux métaux alcalins fondus, ce qui est gênant pour l'obtention de milieux très basiques et très réducteurs. Ceux-ci pénètrent en effet dans la maille du réseau cristallin du carbone, et le fait exploser. Il ne résiste pas non plus aux peroxydes et hyperoxydes, mais l'attaque est suffisamment lente pour que, pratiquement, elle ne gêne pas.

2. Cellule de mesure.

Le creuset est placé dans une cellule de verre Pyrex, composée de deux parties (figure 35). Le couvercle comporte cinq orifices rodés, permettant le passage des électrodes et la circulation d'azote. Un sixième orifice horizontal, situé sur le côté du couvercle, permet l'introduction des réactifs. La partie inférieure de la cellule est cylindrique, l'étanchéité avec le couvercle étant assurée par l'intermédiaire d'un rodage plat. Lors de l'utilisation de creusets métalliques, elle a été protégée de l'action des hydroxydes fondus, grimpaient par capillarité le long des parois du creuset, par l'emploi d'un second creuset de nickel. Cette précaution n'est pas nécessaire dans le cas du carbone vitreux ou du téflon.

3. Atmosphère contrôlée.

La cellule est maintenue sous une légère surpression d'azote, ce qui évite ainsi toute entrée d'air extérieur éventuelle. Le débit a été fixé à 200 ml/min. L'azote est préalablement desséché par passage dans un serpentin plongeant dans l'azote liquide. Les traces d'oxygène ont été éliminées soit à l'aide du dispositif préconisé par ARTHUR⁽⁴²⁾ (réduction en solution aqueuse par le chrome(II), qui est ensuite régénéré par l'amalgame de zinc), soit plus simplement par réduction sur

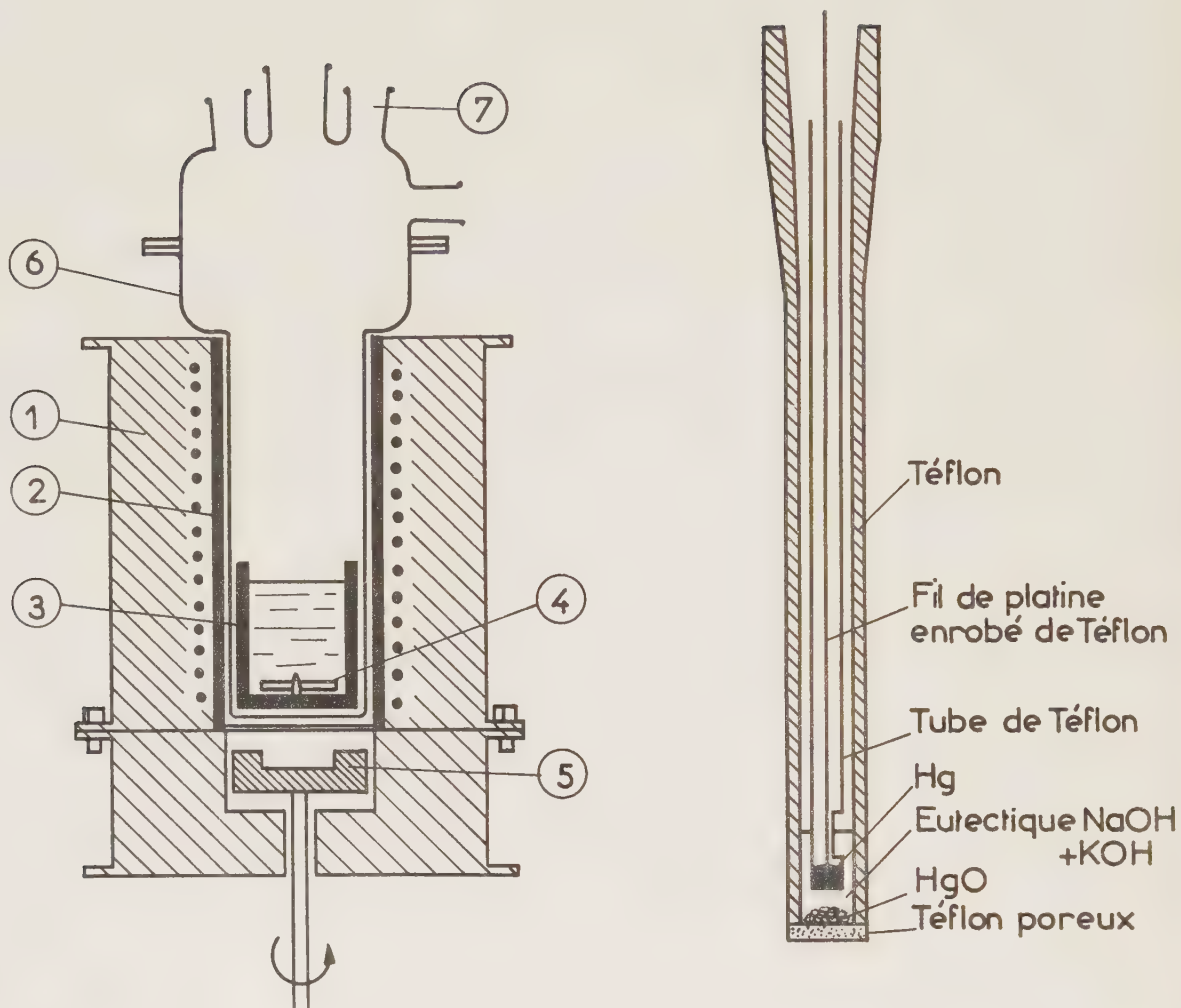


Fig. 35. Schéma du montage expérimental.

1. Four. 2. Manchon de silice. 3. creuset.
4. Barreau aimanté enrobé de téflon. 5. Aimant rotatif. 6. Cellule de verre Pyrex.
7. Orifice rodé.

Fig. 36. Schéma de l'électrode de référence.

des copeaux de cuivre à température élevée.

4. Four.

Le four électrique "ADAMEL" a été spécialement conçu pour permettre une agitation magnétique. Il est réalisé en alliage non magnétique. La partie inférieure du four possède une cavité, isolée thermiquement, dans laquelle est logée un aimant, mû par un petit moteur électrique. L'agitation de la solution est effectuée par un petit barreau aimanté enrôlé de téflon. Le temps de dissolution des réactifs est ainsi notablement abrégé.

La température du four est contrôlée par l'intermédiaire d'un thermocouple chromel-alumel de marque Thermocoax, et maintenue constante par un dispositif tout ou rien, type "Pyrométrie Industrielle" .

Un second four identique permet d'effectuer le prétraitement de la solution. Il est commandé par l'intermédiaire d'un régulateur de température programmé, type Pyrechtron "CORECI" .

MONTAGE POUR L'ETUDE ELECTROCHIMIQUE.

La détermination des courbes intensité-potentiel par la méthode potentiostatique nécessite un montage à trois électrodes (indicatrice , référence et auxiliaire). Le potentiel de l'électrode indicatrice est imposé, par rapport à l'électrode de référence, par un potentiostat "TACUSSEL" PRT 500 L . La variation de ce potentiel s'effectue linéairement soit par l'adoption d'un moteur synchrone entraînant le potentiomètre du potentiostat, soit par l'utilisation d'un pilote de commande "TACUSSEL" Servovit 2 . La différence entre les potentiels de l'électrode de référence et de l'électrode indicatrice est contrôlée au moyen d'un millivoltmètre électronique "TACUSSEL" S 6 E B à haute impédance d'entrée. Un galvanomètre enregistreur "SEFRAM" B G S O permet l'enregistrement direct des courbes intensité-potentiel.

Les coulométries à intensité imposée

ont été effectuées grâce à un chrono-ampérostas "TACUSSEL" type CEAM2 .

Les courbes chronopotentiométriques ont été tracées sur un appareil "BECKMAN" Electroscan 30 qui comporte un enregistreur potentiométrique possédant une vitesse de réponse suffisamment grande.

Electrodes.

a) électrodes indicatrices.

L'électrode indicatrice est en général une électrode tournante à une vitesse réglable grâce à un moteur électrique "INTERRUPT" . Les vitesses de rotation choisies ont été de 600 tours/minute ou 200 tours/minute . L'étanchéité avec la cellule est assurée par un joint torique de téflon, avec bague de néoprène. Par suite de la corrosion du verre, il a été impossible de réaliser des micro-électrodes en forme de disque, selon le modèle de LEVICH. Des essais d'électrodes de téflon se sont révélés infructueux, par suite de la dilatation thermique du téflon plus grande que celle des métaux utilisés, et également par suite de la non mouillabilité du téflon par l'eutectique, créant des perturbations telles que bulles d'air au niveau du disque de platine. Nous avons donc en général utilisé des fils métalliques immergés partiellement, ce qui présente l'inconvénient d'une surface plus grande et beaucoup moins bien définie. Le contact avec l'électrode est pris par l'intermédiaire d'un balai de graphite frottant sur une bague métallique, sertie à la partie supérieure de l'électrode et soudée au fil métallique, constituant l'électrode. L'électrode de mercure utilisée est une électrode fixe, constituée d'un tube de téflon fermé à la base, et contenant le mercure, le contact avec la solution étant assurée par une ouverture sur le côté du tube. Le contact électrique est assuré par un fil de platine enrôlé d'une gaine de téflon plongeant dans le mercure.

Electrode de référence.

Le problème posé par la constitution d'une électrode de référence ne réside pas tant dans le choix

du système électrochimique, que dans celle de la constitution d'un compartiment séparé. Celui-ci doit en effet être poreux, afin de permettre le contact avec la solution par électromigration des ions, mais non conducteur — et évidemment inattaquable par le solvant.

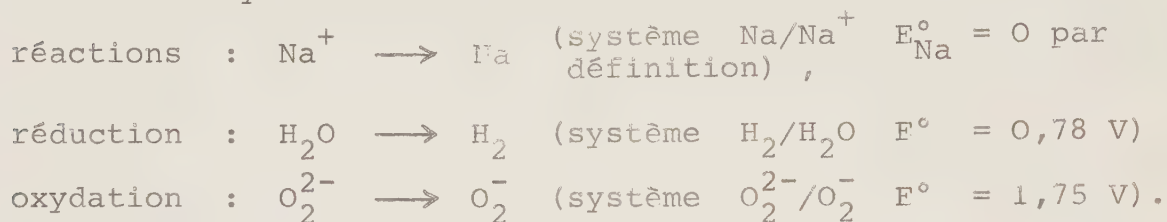
Nous avons utilisé une référence dans laquelle la jonction liquide avec la solution étudiée est assurée à travers une pastille de téflon poreux. L'électrode de référence est ainsi constituée d'un tube de téflon, fermé à une extrémité par une pastille de téflon poreux solidaire d'un manchon de téflon vissé dans le tube (figure 36). Ce dispositif permet le nettoyage périodique de la pastille poreuse. L'autre extrémité est vissée dans un embout spécialement tourné pour s'adapter à l'orifice rodé du couvercle de la cellule. La solution interne est un eutectique de soude et de potasse très acide, contenant des ions HgO_2^{2-} et de l'oxyde mercurique solide. A l'intérieur de ce compartiment séparé se trouve une électrode de mercure du type précédemment décrit, prenant le potentiel du système.

Le système électrochimique $\text{Hg} / \text{HgO} / \text{HgO}_2^{2-}$ a été choisi car insensible à l'oxydation par les traces d'air pénétrant dans le compartiment séparé (électrode du deuxième genre) .

Le contact électrique à travers la pastille poreuse est difficile par suite de la tension superficielle de l'eutectique sur le téflon. Il est donc nécessaire de faire le vide dans le compartiment séparé au début de l'expérience afin d'aspirer un peu de solution extérieure. Ce problème de contact limite donc l'emploi de cette électrode aux études potentiométriques de faible durée, et en milieu acide.

Dans un grand nombre de nos essais, nous n'avons finalement pas disposé d'électrode de référence, et nous avons préféré opérer de la façon suivante. Une électrode de grande surface (serpentin de platine) conservant un potentiel sensiblement invariable pendant toute une opération, nous l'avons utilisée comme base de potentiel pour le

fonctionnement du potentiostat. Ensuite, la courbe intensité-potentiel entière ayant été déterminée, nous avons pu y étalonner l'échelle de potentiel, grâce aux courbes correspondant à certains systèmes invariables :



PRETRAITEMENT DU SOLVANT.

La plupart des essais effectués en milieu très acide l'ont été dans un eutectique non déshydraté, obtenu par simple fusion de la soude et de la potasse du commerce. Le pH_2O d'une telle solution est de $-0,9$. L'obtention de milieux anhydres et basiques nécessite une déshydratation préalable. La majeure partie de l'eau est éliminée de la soude par chauffage à la température de 350°C , alors que la potasse requiert une température de 450°C ⁽⁸⁾. En opérant à 500°C , on obtient donc un milieu pratiquement anhydre (concentration d'eau résiduelle de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3}$ à 10^{-2}M). Cette température ne doit être atteinte que par un chauffage très progressif pour éviter les projections d'hydroxydes consécutives à une évaporation trop rapide de l'eau d'hydratation. Ce régime de chauffage est obtenu par l'emploi du régulateur de température programmé. Pour fixer l'acidité de la solution, le moyen le plus simple s'est révélé être l'addition de quantités connues de potasse commerciale. Celle-ci est en effet hydratée de manière constante à $13 \pm 1\%$. Ce procédé n'est envisageable que pour l'obtention de milieux acides : $\text{pH}_2\text{O} = 2 - 2,5$.

MESURE DE LA SOLUBILITE DE L'HYDROGENE.

Nous avons mesuré la solubilité de l'hydrogène par la méthode de VOGEL et SMITH⁽²¹⁾. Cette méthode consiste à dissoudre le gaz dans un volume v connu de solution, sous une pression constante. Il est oxydé simultanément

à potentiel constant à une électrode de platine platiné. Le courant d'électrolyse est donc limité par la diffusion de l'hydrogène. Il tend vers une valeur constante I_m , atteinte quand la vitesse de disparition du gaz et celle de fixation sont égales. La variation de la concentration au cours du temps obéit à l'équation :

$$v \frac{dC}{dt} = K (C_0 - C) - \frac{I}{nF} \quad (1)$$

où C_0 est la concentration à saturation, n le nombre d'électrons échangé et F le Faraday. La constante de vitesse de dissolution du gaz K dépend de la surface de contact gaz-liquide, et de l'agitation de la solution. Elle ne dépend pas du temps pour des conditions expérimentales données. La valeur du courant I est proportionnelle à nFC , et la constante de proportionnalité A dépend uniquement du temps. La relation devient ainsi :

$$v \frac{dC}{dt} = K (C_0 - C) - AC$$

En résolvant cette équation, compte tenu de la condition $C = C_0$ pour $t = 0$, on obtient :

$$C = \frac{KC_0}{K + A} + \left[C_0 - \frac{K}{K + A} C_0 \right] e^{-\frac{K + A}{v} t} \quad (2)$$

Lorsque $t \rightarrow \infty$, $C \rightarrow \frac{KC_0}{K + A}$, qui est en fait C_m , concentration lorsque l'état d'équilibre est atteint. En posant $\frac{K + A}{v} = A_1$, l'équation (2) devient :

$$C = C_m + [C_0 - C_m] e^{-A_1 t}$$

et le courant d'électrolyse I prend la forme :

$$I = I_m + [I_0 - I_m] e^{-A_1 t}$$

Il décroît donc selon une courbe exponentielle. L'étude de cette courbe permet de déterminer les valeurs de A_1 , I_0 et I_m . On en déduit donc la valeur de C_0 , donnée par la relation :

$$C_0 = \frac{I_0}{n F A} = \frac{I_0^2}{n A_1 F^2 (I_0 - I_m)}$$

La courbe de décroissance $I = f(t)$ que nous avons obtenue pour une solution d'hydrogène sous la pression d'une atmosphère est représentée figure 37. Le coefficient A_1 s'en déduit : $A_1 = 0,852 \text{ sec}^{-1}$. Etant données les valeurs $I_0 = 2,27 \text{ mA}$, $I_m = 0,26 \text{ mA}$, $v = 45 \text{ cm}^3$ et $n = 2$, la valeur de la concentration à saturation de l'hydrogène sous la pression d'une atmosphère est donc :

$$C_0 = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ M.}$$

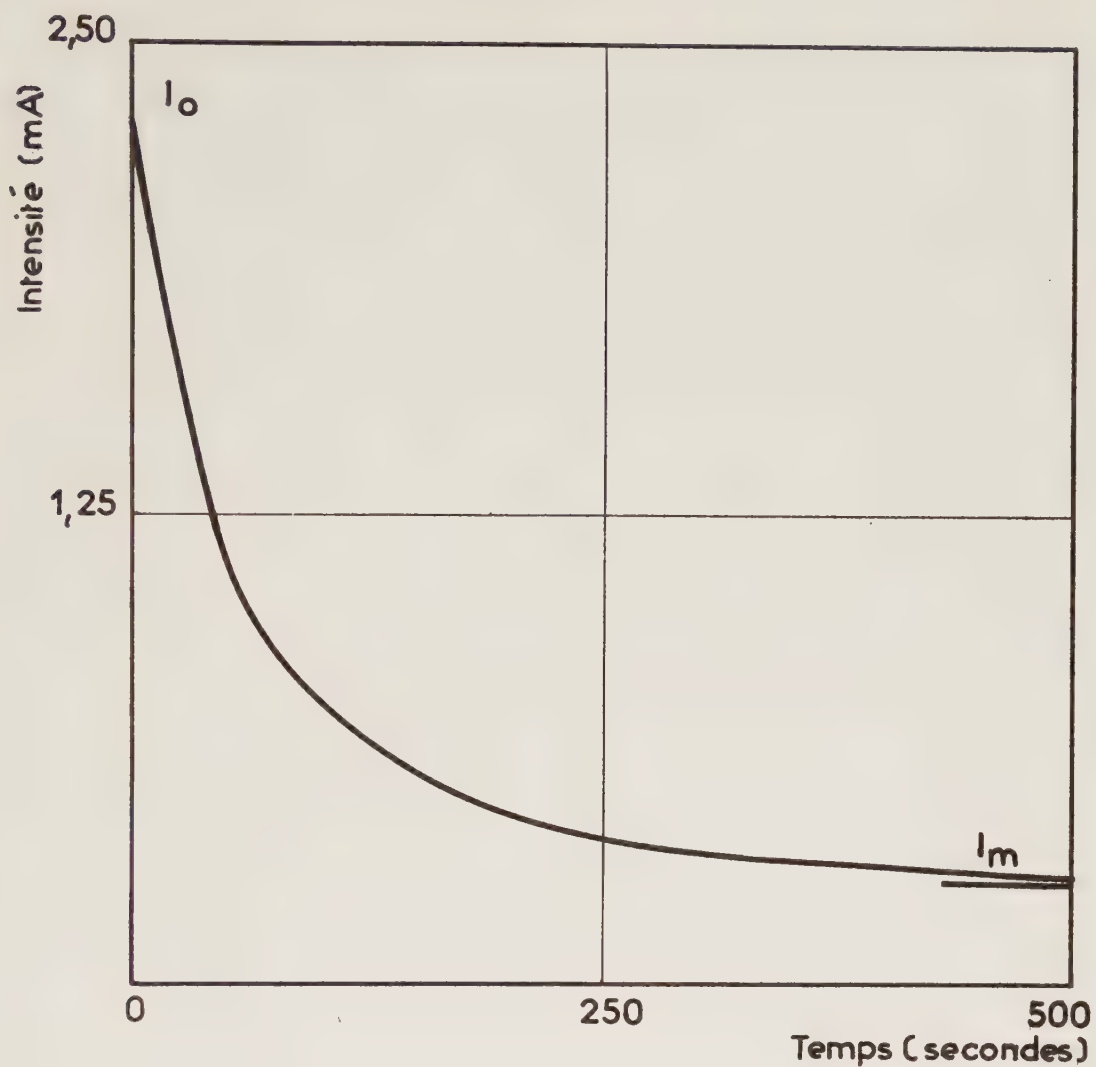
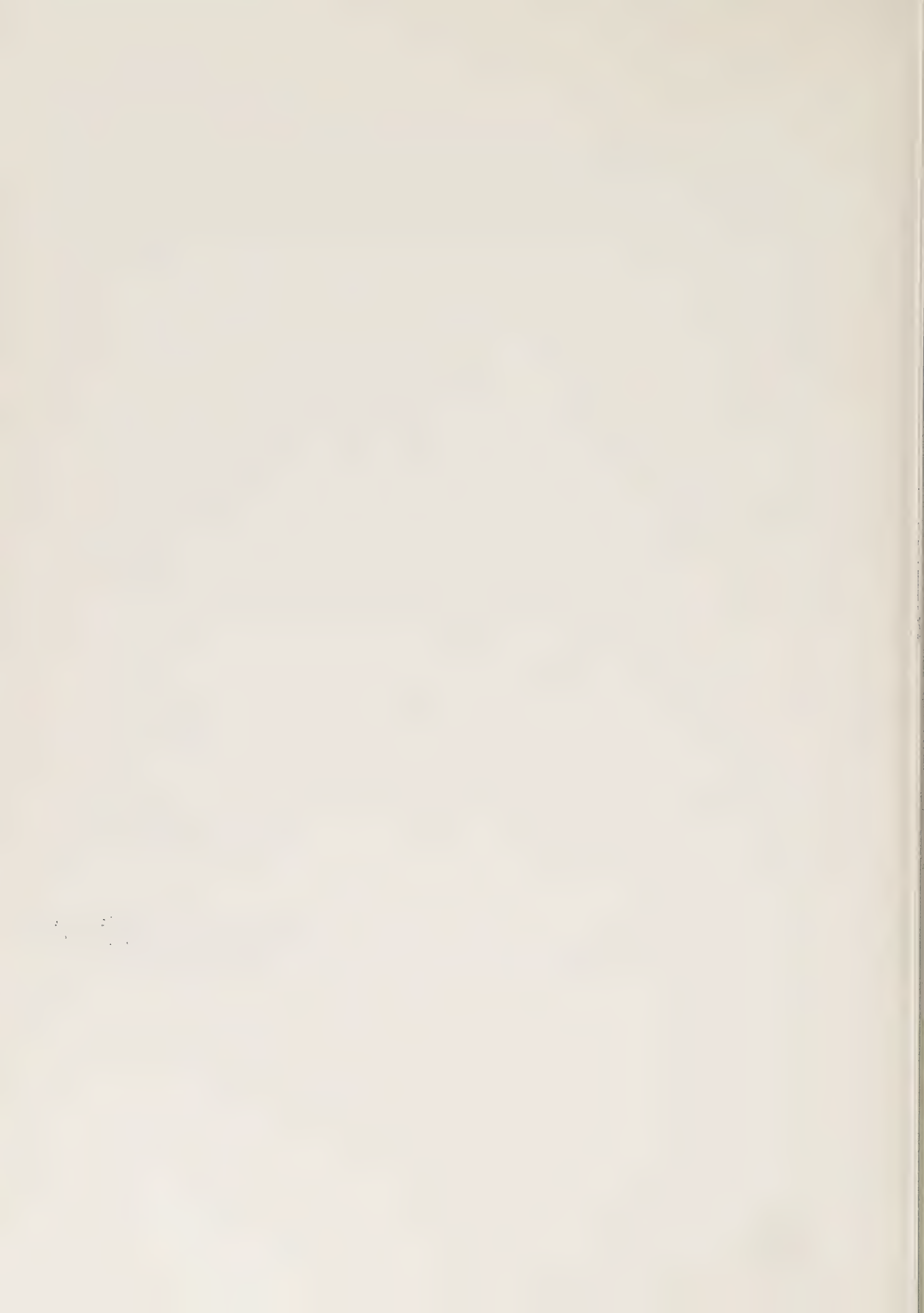


Fig. 37. Décroissance du courant-limite de diffusion de l'hydrogène dissous au cours de son oxygénation à potentiel constant (sous la pression d'une atmosphère d'hydrogène).



BIBLIOGRAPHIE

- 1 G. CHARLOT et B. TREMILLON, "Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus".Gauthier-Villars, Paris (1963).
- 2 H. LUX,Z.Electrochem. 45 (1939) 303 ; Naturwiss., 28 (1940) 92.
H. FLOOD et T. FØRLAND, Acta. Chem. Scand., 1 (1947) 592.
- 3 H.P. CADY et M.M. ELSEY, J. Chem. Educ., 5 (1928) 1425.
A.F.O. GERMANN, J. Am. Chem. Soc., 47 (1925) 2461.
- 4 R. LITTLEWOOD, J. Electrochem. Soc. 109 (1962) 525 ; C. EDELEANU et R. LITTLEWOOD, Electrochim. Acta, 3 (1960) 195; R. LITTLEWOOD et C. EDELEANU, "Silicates Industriels", 26 (1961) 447. M. LEROY, Thèse, Paris (1963). G. DELARUE, Thèse, Paris (1960). R. MOLINA, Thèse , Paris (1961).
5. M.D. INGRAM et G.J. JANZ, Electrochim. Acta, 10 (1965) 783.
- 6 J. GORET et B. TREMILLON, Bull. Soc. Chim. France, 1 (1966) 67.
- 7 J. GORET et B. TREMILLON, Electrochim. Acta, 12 (1967) 1065.
- 8 J. GORET, Thèse , Paris (1966).
- 9 G. von HEVESY, Z. Phys. Chem., 73 (1910) 667.
- 10 H.W. OTTO et R.P. SEWARD, J. Chem. Eng. Data, 9 (1964), 507.
- 11 Yu. V. BAIMAKOV, Trans. Leningrad M.I. Kalinin Politech. Inst., (1942) 124.
N.I. BERDICHEVSKII et A.G. MORACHEVSKII, Zhur. Prikl.Khim., 39 (1966) 791.
- 12 A. CONTE et M.D. INGRAM, Electrochim. Acta., 13 (1968) 1551.
- 13 M. TEMKIN, Acta Phys. chim. URSS, 20 (1945) 411.
- 14 T. FØRLAND, dans B.R. SUNDHEIM, "Fused Salts" , Mc Graw Hill, New York (1964) , p. 92 et suivantes.
- 15 N° Bureau of Standards, "Selected values of Chemical thermodynamics properties", circulaire 500, U.S. Dept. of Commerce (1952). U.S. Bureau of Mines, Bulletin 542 (1954).
- 16 A. RAHMEL, Electrochim. Acta, 13 (1968) 495.

- 17 M. BLANDER dans "Molten Salts Chemistry, M. Blander éd., Interscience (New York) (1964).
- 18 N.A. RESHETNIKOV et N.I. VILUTIS, Zh. Neorg. Khim., 4 (1959) 124.
- 19 J. GORET et B. TREMILLON, Bull. Soc. Chim. France, 9 (1966) 2872.
- 20 A. ELUARD et B. TREMILLON, J. Electroanal. Chem., 18 (1968) 277, et à paraître.
- 21 W.M. VOGEL et S.W. SMITH, J. Electroanal. Chem., 18 (1968) 215.
- 22 J. GORET, Bull. Soc. Chim. France (1964) 1074.
- 23 W.M. VOGEL, K.J. ROUTSIS, V.J. KEHRER, D.A. LANDSMAN et J.G. TSCHINKEL, J. Chem. Eng. Data, 12 (1967) 465.
- 24 S. MEUNIER, Compt. Rend. Acad. Sci., 60 (1865) 1232.
- 25 E. SCHMIDT, H. PFANDER et H. SIEGENTHALER, Electrochim. Acta, 10 (1965) 429.
- 26 R. HOPPE et H.J. ROEHRBORN, Naturwiss., 49 (1964) 419.
M. VILTANGE, Chim. Anal. (Paris), 51(8) (1969) 378.
- 27 E.J. GUROVITCH, Zh. Priklad. Khim., 32 (1959) 817.
- 28 K.H. STERN et J.K. CARLTON, J. Phys. Chem., 58 (1954) 965.
- 29 A. LE PORE, Anales Assoc. Quim. y Farm. Uruguay, 48 (1946) 5; F.F. FAIZULLIN, F.D. KOCHMAN et N.N. MUZUROVA, Mat. Elektrokhim. Konf. Kazan Sb., 53 (1959); G. ROZOVSKIS et A. MISEVICIUS, Liet. TSR Mosk. Akad. Darbai, Ser. B, 2 (1965) 73.
- 30 W.J. HAMER et J.P. SCHRODT, J. Am. Chem. Soc., 71 (1949) 2347.
- 31 G.A. MARTINYUK et P.D. LUKOVCEV, Zhur. Prikl. Khim., 33 (1960) 2063.
- 32 H.A. LEHMANN et K. TESKE, Z. Anorg. Allg. Chem., 336 (1965) 197.
- 33 H. LUX, Z. NATURFORSCH., 1 (1946) 281.
- 34 H. LUX et T. NIEDERMAIER, Z. Anorg. Allg. Chem., 285 (1956) 246.
- 35 H. LUX et M. SELIGER, Mikrochim. Acta, (1968) 683.
- 36 J.S.F. PODE et W.A. WATERS, Quart. Rews., (1956) 3373.
R. Scholder, D. FISCHER et H. WATERSTRADT, Z. Anorg. Allg. Chem., 277 (1954) 234.

- 37 W. FEITKNECHT et W. MARTI, *Helv. Chim. Acta*, 28 (1945) 129.
- 38 E.I. SPERANS KAYA, *Zhur. Neorg. Khim.*, 6 (1961) 1958.
- 39 Yu. K. DELIMARSKII, TOROV et GITMAN, *Zhur. Prikl. Khim.*, 28 (1955) 1170.
- 40 Yu. K. DELIMARSKII et A.A. KOLOTY, *Ukr. Khim. Zhur.*, 26 (1960) 16 ; Yu. K. DELIMARSKII, T.G. PAVLENKO et O.G. ZARUBITSKII, *Tsvetn. Metal.*, 36 (1963) 85; Yu. K. DELIMARSKII, O.G. ZARUBITSKII et I.G. PAVLENKO, *Ukr. Khim. Zhur.*, 30 (1964) 1289.
- 41 Voir, par exemple : P. DELAHAY, "New Instrumental Methods in Electrochemistry, Interscience Publishers, New York (1954).
- 42 P. ARTHUR, *Anal. Chem.* 36 (1964) 701 .



DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Vu et approuvé

Paris, le 13 Mai 1970

Le Doyen de la Faculté
des Sciences de PARIS

Marc. ZAMANSKY

Vu
et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie de Paris

Robert MALLET

